Gasvolumetrische Alkalimetrie.

Ueber die

Anwendung des Ferridcyankaliums in der Gasometrie.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Einer hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Julius Quincke,

Apotheker aus Iserlohn in Westfalen.

Wiesbaden.

C. W. Kreidel's Verlag.

1891.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Seiner lieben Mutter

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0067

Die Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. A. Baumann unternommen und im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. Ebermayer an der Universität München ausgeführt.

Es gereicht mir zur besonderen Freude, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocenten Dr. A. Baumann, für die freundliche Unterstützung, welche mir derselbe bei Anfertigung dieser Arbeit hat angedeihen lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen. Gleichzeitig erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Ebermayer für das meinen Studien und Arbeiten entgegengebrachte Interesse auf's herzlichste zu danken.

Einleitung.

In den letzten Jahren haben sich die gasvolumetrischen Methoden zur quantitativen Bestimmung einzelner Körper in Chemikerkreisen immer mehr Bahn gebrochen, da sie, sowohl was Einfachheit, als auch was Genauigkeit anbetrifft, viele andere Methoden übertreffen. Als eine der ersten erfreute sich die gasvolumetrische Ammoniakbestimmung von Knop-Wolf[1]) grosser Beliebtheit; ihr folgten verschiedene Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure von C. Scheibler[2]) und E. Dietrich[3]) mit ihren neu construirten Apparaten; ferner der Salpetersäure und salpetrigen Säure, sowie Verbindungen derselben wie Dynamit, Nitroglycerin, Nitrocellulose etc. von Fr. Schulze[4]), Schlösing[5]), Lunge[6]) (Nitrometer) und Ulsch[7]). Auch ist hier die Dumas'sche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern, die gasometrische Elementaranalyse von Schlösing[8]) und Hempel[9]), sowie die Bestimmung des Fluors im Fluorsilicium von Hempel[10]) und des metallischen Eisens in Schlacken von G. Neumann[11]) zu bemerken. Besonders aber

---

1) Chem. Centralbl. 1860, S. 244 u. 257.

2) C. Scheibler, Anleitung, Berlin 1862.

3) Zeitschrift f. analyt. Chem. **3**, 162.

4) Zeitschrift f. analyt. Chem. **2**, 300; **6**, 379.

5) Journ. f. prakt. Chemie **62**, 142. — Annales de Chimie et de Physique [3. série] Tome **40**, 479.

6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 438; Zeitschrift f. analyt. Chem. **19**, 207.

7) Zeitschrift f. analyt. Chem. **30**, 175.

8) Dr. S. Grandeau, Handb. d. agriculturchem. Anal. 1879.

9) Hempel, Gasanalyt. Methoden, II. Aufl., S. 312.

10) Ebendaselbst S. 327.

11) Zeitschrift f. analyt. Chem. **26**, 530.

in neuerer Zeit, nachdem man angefangen hat, das Wasserstoffsuperoxyd zu gasvolumetrischen Bestimmungen zu benutzen, ist die Gasometrie um sehr viele und wichtige Methoden bereichert worden. Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes selbst machte den Anfang. Schon Thénard[1]) wies im Jahre 1819 die Anwendbarkeit des Blutfibrins zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes nach, Assmuth[2]) und Al. Schmidt[3]) bedienten sich nachher direct des Blutes dazu. In den folgenden Jahren zersetzte Thénard[4]) das Wasserstoffsuperoxyd, um durch Messen des Sauerstoffgases den Gehalt desselben zu bestimmen, entweder durch Hitze oder durch Mangansuperoxyd, und wurde diese Methode ausschliesslich von ihm angewandt. Erst später, im Jahre 1883, brachte Sonnerat[5]) eine genauere Anweisung zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes mit Braunstein in schwach alkalischer Lösung. Ebels[6]) versetzte das Wasserstoffsuperoxyd mit Platinmohr und bestimmte die Quantität des frei gewordenen Sauerstoffgases. Davis[7]) verwandte statt des Braunsteins gesättigte Kaliumbichromatlösung, indem er annahm, dass das Superoxyd ohne Aenderung des Bichromats in Wasser und Sauerstoff zerlegt werde. Allen machte jedoch die Beobachtung, dass diese Reaction nicht ganz glatt vor sich gehe, und Lunge erklärte dieselbe für durchaus unvollständig und für analytische Zwecke nicht verwendbar.[8]) Während diese Methoden auf der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und Sauerstoff beruhen, bestimmte zuerst Lunge[9]) das Wasserstoffsuperoxyd mit übermangansaurem Kali in schwefelsaurer Lösung; Vanino[10]) stellte durch zahlreiche Versuche die Genauigkeit der Analysen fest und veranlasste durch Aufstellen einer Tabelle eine sehr leichte Berechnung, so dass diese Methode bis jetzt wohl die genaueste und einfachste sein dürfte. Anstatt nun das Wasser-

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique **11**, 86.

[2]) Assmuth, Einwirkung des H_2O_2 auf die phys. Verbrennung, Dorpat 1864, S. 11.

[3]) Schmidt, Hämatolog. Studien, Dorpat 1865, S. 107.

[4]) Traité de Chim. I, 209.

[5]) Pharm. Centralhalle **24**, 330.

[6]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 585.

[7]) Chem. Industrie 1885, No. 6.

[8]) Chem. Industrie 1885.

[9]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1872.

[10]) Vanino, Gasvolumetrische Analysen, Dissertation.

stoffsuperoxyd mit Braunstein, versuchte Lunge[1]) umgekehrt das Manganhyperoxyd, sowie das übermangansaure Kali gasometrisch mit Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen. Er machte hierüber kurze Angaben, doch erhielten diese erst ihren praktischen Werth, nachdem sie von A. Baumann[2]) eingehenden Untersuchungen unterworfen und durch Ausrechnung von Tabellen vereinfacht worden waren. Diese Analysen werden in saurer, am besten schwefelsaurer Lösung ausgeführt und verlaufen nach folgender Formel:

$$Mn O_2 + H_2 SO_4 + H_2 O_2 = Mn SO_4 + 2 H_2 O + \mathbf{2\,O}$$

und:

$$2 K Mn O_4 + 5 H_2 O_2 + 3 H_2 SO_4 = 2 Mn SO_4 + K_2 SO_4 + 8 H_2 O + \mathbf{5\,O_2}.$$

Ebenso wurde die bekannte Einwirkung des Wasserstoffhyperoxydes auf Chlorkalk zu gasvolumetrischen Bestimmungen benutzt. Lunge[3]) machte über diese Methode die ersten Mittheilungen, sie wurde von Vanino[4]) genaueren Prüfungen unterzogen, und ist dieselbe eben so einfach wie genau. Sie gründet sich auf das Verhalten der unterchlorigsauren Salze gegen Wasserstoffsuperoxyd, indem dieselben, ebenso wie letzteres, augenblicklich ihren activen Sauerstoff abgeben, so dass man genau die doppelte Menge des in den unterchlorigsauren Salzen befindlichen activen Sauerstoffs erhält:

$$Ca O Cl_2 + H_2 O_2 = Ca Cl_2 + H_2 O + \mathbf{O_2}.$$

Am wichtigsten ist wohl die von A. Baumann[5]), dem wir sehr viele neuere gasvolumetrische Bestimmungen verdanken, erst vor kurzem veröffentlichte Methode der gasvolumetrischen Jodometrie und Acidimetrie. Sie gewinnt dadurch noch besonderes Interesse, dass hierdurch die von Schönbein[6]) und Berthelot[7]) aufgestellte Behauptung, dass beim Eintragen von Jod in Kalilauge erst unterjodigsaures Salz entsteht, bewiesen wird. Die Methode gründet sich auf folgende Gleichung:

$$J + K_2 O = J O K + J K.$$

$$J O K + J K + H_2 O_2 = 2 J K + H_2 O + \mathbf{O_2}.$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1874.

[2]) A. Baumann und Vanino, Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 76.

[3]) Chem. Industrie 1885, S. 168. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, 869. — Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 7. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1885.

[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 821.

[5]) Ebendaselbst 1891, S. 203.

[6]) Jahresber. f. prakt. Chemie **84**, 385.

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1877, S. 900.

Sie dient also in erster Linie zur Bestimmung von freiem Jod, wird aber dann zur Analyse von Jodiden, indem man das Jod durch Destillation mit saurem schwefelsaurem Eisenoxyd, zur Bestimmung von Jodaten, indem man das Jod durch Schwefelsäure frei macht, benutzt. Ausserdem wendet Baumann diese Methode zur gasvolumetrischen Acidimetrie an, indem er (nach folgender Gleichung:

$$5\,JK + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,J + 6\,H_2O + 6\,KCl)$$

die Eigenschaft der Säuren benutzt, aus Jodkalium mit jodsaurem Kalium Jod frei zu machen und dieses nachher nach der oben beschriebenen Weise bestimmt, woraus man dann die angewandte Säure berechnen kann. Die ebenfalls von A. Baumann[1]) veröffentlichte und von H. Lübke[2]) durch Versuche und Tabellen vervollständigte Methode zur Bestimmung der Chromsäure, des Chromoxyds und der Schwefelsäure beruht auf der Eigenschaft der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung ebenfalls Sauerstoff zu entwickeln:

$$Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 + 4\,H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + \mathbf{8\,O}.$$

Das Chromoxyd wird vorher in Chromsäure übergeführt, die Schwefelsäure wird dadurch bestimmt, dass sie aus Baryumchromat eine bestimmte Menge Chromsäure frei macht, aus dieser wird dann die Schwefelsäure berechnet. Auf demselben Princip beruhen auch die von Hauck[3]) ausgeführten Bestimmungen des Bleis, Wismuths und Baryums, indem dieselben als chromsaure Salze gefällt werden; aus diesen wird dann nach dem Auswaschen die Chromsäure zur gasvolumetrischen Bestimmung durch Schwefelsäure frei gemacht.

$$2\,BaCrO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,BaSO_4 + H_2O + Cr_2O_7$$

$$Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 + 4\,H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + \mathbf{8\,O}.$$

Bei allen diesen Methoden sieht man, dass das Princip derselben darauf zurückzuführen ist, dass bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die zu untersuchende Substanz von letzterer genau die eine Hälfte Sauerstoff, die andere vom überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd abgegeben wird.

Zu den Substanzen, welche mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls noch Sauerstoff entwickeln, gehört das Ferridcyankalium. Ich versuchte nun im ersten Theile meiner Arbeit die Einwirkung des Wasserstoffsuper-

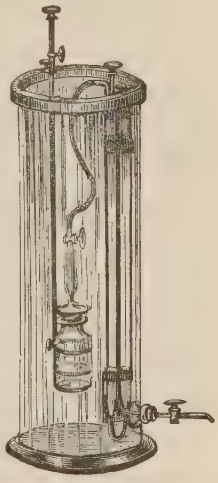
---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 135.
[2]) Ebendaselbst S. 141.
[3]) Ebendaselbst S. 11.

oxydes auf eine alkalische Lösung rothen Blutlaugensalzes genauer zu untersuchen, um hierauf eventuell ebenfalls eine gasvolumetrische Bestimmung gründen zu können. Nachdem mir dies gelungen, lag es nahe, da die Reaction nach ganz bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen stattfindet, dieselbe zu benutzen, um die Aetzalkalien und Hydrate der alkalischen Erden, sowie auch Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd zu bestimmen, und habe ich dies im zweiten und dritten Theile meiner Arbeit versucht. Der vierte Abschnitt handelt von gasvolumetrischen Bestimmungen solcher Körper, die durch Ferridcyankalium oxydirt werden, des Traubenzuckers, der arsenigen Säure und des Antimonoxydes.

Ich verwendete zu meinen sämmtlichen Versuchen das von Knop[1]) beschriebene, in Fig. 1 abgebildete Azotometer. An dem von mir benutzten Apparate waren noch einige Verbesserungen nach P. Wagner und F. Soxhlet angebracht. Die Büretten, das Entwickelungsgefäss, sowie der verbindende Kautschukschlauch befinden sich in demselben Kühlwasser und können ganz unter Wasser gesetzt werden, so dass die Temperatur in allen Theilen des Apparates eine gleichmässige sein muss. Die eigentliche Bürette hat nach oben eine Oeffnung, die durch einen Glashahn luftdicht verschlossen werden kann, wodurch das Einstellen des Apparates erleichtert wird (Soxhlet). Um das lästige Füllen der U-förmigen Röhre mit Wasser durch Eingiessen von oben her zu vermeiden, war dieselbe mit einem Glasgefässe in Verbindung gebracht, aus welchem nach Belieben durch Zusammendrücken des Kautschukballes und Oeffnen des Quetschhahnes Wasser in die Büretten getrieben, respective herausgelassen werden kann (P. Wagner). Der ganze Apparat kann oben durch einen Deckel von Metall bedeckt werden, damit das Hineinfallen von Staub möglichst vermieden wird. Um kleine Fehler, welche durch Ungenauigkeit der Bürette entstehen konnten, zu vermeiden, wurde die 100 *cc* fassende Bürette von Cubikcentimeter zu Cubikcentimeter mit destillirtem Wasser von 17° C. genau geprüft und hiernach eine Correctionstabelle angefertigt, da bei den käuflichen nicht normalen Büretten Differenzen bis zu 0,5 *cc* vor-

Fig. 1.



[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. **25**, 301.

kommen. Es ist selbstverständlich, dass die Correction auf wirkliche Cubikcentimeter (Wasser von 4° C.) berechnet wurde.

Es sei ferner noch bemerkt, dass bei den nachfolgenden Versuchen stets »käufliches« Wasserstoffsuperoxyd angewendet wurde, welches durchschnittlich 2,4% reines Wasserstoffsuperoxyd enthält.

Bei allen angewandten Lösungen wurden die Moleculargewichte nach den Atomgewichtsangaben von L. Meyer und K. Seubert berechnet.

I. Gasvolumetrische Bestimmung des Ferridcyankaliums.

Die quantitative Analyse des rothen Blutlaugensalzes wird entweder auf gewichtsanalytische, oder, und zwar wohl meistens, auf maassanalytische Weise ausgeführt. Es sind zu letzterer verschiedene Methoden in Anwendung gekommen. Nach Fresenius und de Haen[1]) wird das Kaliumeisencyanid mit schwefelsaurem Eisenoxydul und überschüssiger Natronlauge, nach Gintl[2]) durch einige Stückchen Natriumamalgam zu Kaliumeisencyanür reducirt und dieses nach de Haen mit übermangansaurem Kali, nach E. Meyer[3]) mit einer Lösung von chromsaurem Kali titrirt. Nach der von E. Lenssen[4]) ermittelten und von Mohr verbesserten Methode wird das rothe Blutlaugensalz in concentrirter wässriger Lösung mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und das nach der Gleichung:

$$H_6Fe_2Cy_{12} + 2\,HJ = \mathbf{2\,J} + 2\,H_4FeCy_6$$

ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt. Die Resultate sind jedoch nicht zuverlässig, besser erhält man sie nach Mohr[5]), wenn man die bei der Reaction entstehende freie Ferrocyanwasserstoffsäure durch Zusatz von schwefelsaurem Zink in Ferrocyanzink überführt, da auf diese Verbindung das gleichzeitig entstehende freie Jod nicht einwirkt.

---

[1]) Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl., Bd. I, S. 500. — Annal. d. Chem. u. Pharm. **90**, 160.

[2]) Jahresber. d. Chemie 1867, S. 862.

[3]) Zeitschrift f. analyt. Chem. **8**, 508; **6**, 446.

[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. **91**, 240. — Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl., S. 500.

[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. **105**, 60 u. 62. — Mohr's Titrirbuch 3. Aufl., S. 283.

Ferner haben Wallane und Liesching[1]) noch zwei Methoden angegeben, doch sind alle diese Bestimmungen ziemlich umständlich und wenig genau.

Die ersten Mittheilungen von der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Ferrid- und Ferrocyankalium finden wir in Liebig's Annalen von Weltzien[2]) verzeichnet. Er beobachtete, dass das Wassersoffsuperoxyd Ferrocyankalium in saurer Lösung zu Ferridsalz oxydire, dagegen Ferridcyankalium in alkalischer Lösung zu Ferrosalz reducire; auch fand er, dass, während die erste Reaction sehr langsam erfolge, die letztere sehr rasch und energisch unter Sauerstoffentwicklung von statten gehe. Wir finden diese Reaction später in vielen chemischen Lehrbüchern vermerkt, doch fand dieselbe bisher keine praktische Verwendung. Erst in neuerer Zeit wurde das Verhalten des rothen Blutlaugensalzes in Fachblättern wieder näheren Betrachtungen unterzogen und besonders von Kassner[3]) zur praktischen Darstellung von Sauerstoff im Kleinen empfohlen. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,KHO + H_2O_2 = 2\,K_4FeCy_6 + 2\,H_2O + \mathbf{2\,O}.$$

Auch hier wird, wie auch schon von Kassner beobachtet, nicht nur der active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes, sondern auch ein Atom Sauerstoff aus dem Ferridcyankalium mit Kalilauge entwickelt.

Lunge[4]) erwähnt in einer Abhandlung über die Verwendung des Nitrometers, dass, ebenso wie der Chlorkalk und Braunstein, sich auch das Ferridcyankalium gasvolumetrisch bestimmen lasse, allein er theilt weder Beleganalysen mit, noch spricht er sich näher über die Genauigkeit des Verfahrens aus. Meine erste Aufgabe musste deshalb sein, zu erkennen, ob diese Reaction immer in derselben gleichmässigen Weise, genau nach der chemischen Gleichung und unabhängig von der Menge des überschüssigen Wasserstoffsuperoxydes und der Kalilauge erfolgt.

Nach der Formel entwickelt ein Molecül Ferridcyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd zwei Atome Sauerstoff, oder 657,724 Gewichtstheile Kaliumeisencyanid entwickeln 31,92 Gewichtstheile Sauerstoff.

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1854, S. 743, 377; 1853, 681.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. **136**, 166; **138**, 143.

[3]) Chemiker-Zeitung 1302, 2./10.; 1338, 9./10.; 1407, 23./10.

[4]) Chem. Industrie 1885, S. 168. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, 869.

Nimmt man das Gewicht von 1 *cc* Sauerstoff nach Less[1]) bei 0° und 760 *mm* Druck zu 1,42908 *mg* an, so nehmen 31,92 *mg* Sauerstoff (= 657,724 *mg* Ferridcyankalium) einen Raum ein von 22,336 *cc*. Also 1 *cc* Sauerstoff = 0,029447 *g* Ferridcyankalium.

Zur Anwendung kam käufliches reines, noch mehrmals umkrystallisirtes und bei geringer Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Ferridcyankalium. Ich arbeitete theils mit abgewogenen Mengen, theils der Einfachheit wegen mit einer Lösung, welche so eingerichtet war, dass 1 *cc* derselben gerade 1 *cc* Sauerstoff bei 0° C. und 760 *mm* Druck entwickeln musste, ausserdem noch mit einer doppelt so starken Lösung. Da nach obiger Berechnung 0,029447 *g* rothes Blutlaugensalz 1 *cc* Sauerstoff entwickeln, so musste die erste Lösung im Liter 29,447 *g*, die zweite 58,894 *g* Kaliumeisencyanid enthalten.

Bei den Versuchen gab ich die rothe Blutlaugensalzlösung mit der überschüssigen Kalilauge (etwa 5 *cc*) in den äusseren Theil des Entwicklungsgefässes, in das innere Gläschen 3—5 *cc* käufliches Wasserstoffsuperoxyd. Nach Ausgleich der Temperatur wurde geschüttelt bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war, was, da die Reaction sehr rasch verläuft, kaum eine Minute in Anspruch nimmt. Hinsichtlich der Berechnung der Resultate ist zu bemerken, dass das gefundene Gasvolumen zunächst auf 0° C. und 760 *mm* Barometerstand reducirt wurde, unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes[2]), da das sich entwickelnde Gas ja über Wasser aufgefangen wurde; es wurden hierzu die »Tafeln zur Gasometrie« von A. Baumann, München, 1885 benutzt. Durch Multiplication der reducirten Cubikcentimeter Sauerstoff mit dem Coëfficienten für Ferridcyankalium erhielt ich dann die angewandte Menge rothes Blutlaugensalz.

Versuch 1. Angewendet 0,5 *g* Ferridcyankalium, Barometerstand auf 0° reducirt 713, Temperatur 18° C., entwickeltes Gasvolumen 19,7 *cc*, reducirt 16,97 *cc* = 24,25 *mg* Sauerstoff. Dies entspricht 0,499712 *g* Ferridcyankalium = 99,94 % der angewandten Substanz.

Mithin kommen auf ein Molecül Ferridcyankalium 1,9987 Atome Sauerstoff.

---

[1]) Landolt und Börnstein, phys. chem. Tabellen.

[2]) Tension des Wasserdampfes nach Broch. Trav. et Mem. du Bur. internat. des Poids et Mes. I. A. 33, 1881.

Versuch 2. Angewendet 1,0 *g* Ferridcyankalium, Barometerstand auf 0° reducirt 713 *mm*, Temperatur 18,4° C. entwickeltes Gasvolumen 39,5 *cc*, reducirt 33,93 *cc* = 48,49 *mg* Sauerstoff; entspricht 0,99913 *g* $K_6Fe_2Cy_{12}$ = 99,91 % der angewandten Menge.

Auf ein Molecül Ferridcyankalium kommen mithin 1,9981 Atome Sauerstoff.

Versuch 3. Angewendet 2,0 *g* Ferridcyankalium, Barometerstand auf 0° reducirt 713 *mm*. Temperatur 18,4° C. entwickeltes Gasvolumen 78,9 *cc* reducirt 67,79 *cc* = 96,87 *mg* Sauerstoff; entspricht 1,9995 *g* $K_6Fe_2Cy_{12}$ = 99,975 % der angewandten Menge.

Auf ein Molecül Ferridcyankalium kommen mithin 1,995 Atome Sauerstoff.

Die weiteren Versuche wurden mit den beiden oben angegebenen Lösungen gemacht.

I. Versuche mit einer Ferridcyankaliumlösung, die 29,447 g im Liter enthält, von der also theoretisch 1 cc genau 1 cc Sauerstoff entwickeln muss.

No. Versuch	Angewandte *cc* der Lösung	Barom.-Stand auf 0° reduc.	Temperatur	Tension	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* O auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Sauerstoff	Entspricht *g* Ferridcyankalium	Angewandte Menge *g* Ferridcyankalium	Differenz *g*	Gefundene % Ferridcyankalium	Auf 657,724 Gew.-Theile Ferridcyankalium kommen *mg* O	Auf 1 Mol. Ferridcyankalium kommen Atome O.
4	5	719	17,2	15	5,7	4,97	7,11	0,14635	0,14723	0,00088	99,60	31,77	1,991
5	10	„	17,6	„	11,5	10,01	14,30	0,2949	0,2945	0,0004	100,13	31,94	2,001
6	20	„	17,8	„	23,0	20,0	28,58	0,5889	0,5889	—	100	31,92	2,0
7	30	„	18,0	„	34,5	29,98	42,84	0,8828	0,8834	0,0006	99,93	31,917	1,9998
8	40	„	18,4	16	46	39,86	55,66	1,17375	1,1778	0,00405	99,66	31,83	1,986
9	50	„	„	„	57,6	49,92	71,335	1,46998	1,4723	0,00242	99,84	31,87	1,997
10	60	„	18,6	„	69,3	60,01	85,73	1,7671	1,7668	0,0003	100,02	31,92	2,0
11	70	„	18,8	„	80,9	70,01	100,04	2,0615	2,0612	0,0003	100,015	31,92	2,0
12	80	713	16	14	92,1	80,02	114,35	2,3565	2,3557	0,0008	100,034	31,94	2,001

II. Versuche mit einer Ferridcyankaliumlösung, die 58,894 g im Liter enthält, von der also theoretisch 1 cc genau 2 cc Sauerstoff entwickeln muss.

Versuch No.	Angewandte *cc* der Lösung	Barom.-Stand auf 0° reduc.	Temperatur ° C.	Tension	Gefundene *cc* Sauerstoff	Diese *cc* auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Sauerstoff	Entspricht *g* Ferridcyankalium	Angewangte Menge *g* Ferridcyankalium	Differenz *g*	Gefundene % Ferridcyankalium	Auf 657,724 Gew.-Theile Ferridcyankalium kommen Gew.-Theile O	Auf 1 Mol. Ferridcyankalium kommen Atome O.
13	5	729	17,4	15	11,3	9,98	14,262	0,2939	0,2945	0,0006	99,8	31,89	1,998
14	5	716	15,2	13	11,4	9,99	14,285	0,29417	0,2945	0,00033	99,9	31,90	1,999
15	10	729	17,4	15	22,7	20,05	28,65	0,5903	0,5889	0,0014	100,23	31,85	1,992
16	10	716	15,2	13	22,8	19,98	28,55	0,58833	0,5889	0,00057	99,9	31,91	1,9994
17	20	729	17,4	15	45,3	40,01	57,17	1,1781	1,1778	0,0003	100,03	31,92	2,0
18	20	716	15,2	13	45,7	40,05	57,23	1,1793	1,1778	0,0015	100,1	31,94	2,001
19	30	729	17,8	15	68,0	59,98	85,71	1,7661	1,7663	0,0007	99,96	31,90	1,999
20	30	716	15,6	13	68,6	60,03	85,77	1,7677	1,7668	0,0009	100,05	31,93	2,0005
21	40	729	17,6	15	90,6	79,96	114,3	2,355	2,3557	0,0007	99,96	31,90	1,999
22	40	716	15,6	13	91,4	79,98	114,36	2,3553	2,3557	0,0004	99,98	31,91	1,9995

Aus den angegebenen Versuchen geht hervor, dass die Reduction des rothen Blutlaugensalzes durch Wasserstoffsuperoxyd, respective die dadurch entstehende Gasentwicklung, immer in derselben gleichmässigen Weise vollständig unabhängig von der überschüssigen Kalilauge und dem Wasserstoffsuperoxyd vor sich geht.

Ein Molecül Ferridcyankalium entwickelte bei diesen Bestimmungen durchschnittlich 2 Atome Sauerstoff, wodurch die Richtigkeit der oben angegebenen Formel bewiesen wird.

Die quantitative Analyse des rothen Blutlaugensalzes auf gasvolumetrische Weise ist nach obigen Versuchen sehr einfach und doch genau, die Methode liefert, wie aus obigen Zahlen ersichtlich, auch für geringe Mengen Ferridcyankalium noch genaue Resultate.

Zur Ausführung des Verfahrens brauche ich nur in einem gasvolumetrischen Apparate eine bestimmte Menge einer Ferridcyankaliumlösung mit Aetzalkali und Wasserstoffsuperoxyd zu schütteln; durch Multiplication der erhaltenen auf 0° und 760 *mm* Barometerstand redu-

cirten Cubikcentimeter Sauerstoff mit dem Coëfficienten für Ferridcyankalium = 0,029447 erhalte ich die Menge des angewandten rothen Blutlaugensalzes.

II. Gasvolumetrische Alkalimetrie.

Bestimmung der Aetzalkalien und Hydrate der alkalischen Erden ohne jede Normallösung.

Aus der im vorigen Abschnitt angeführten Formel ersieht man, dass zur Reduction des Ferridcyankaliums eine bestimmte Menge Aetzalkali verbraucht wird; ein Molecül Kaliumeisencyanid gebraucht genau zwei Molecüle Kalilauge und stellte sich bei den Versuchen heraus, dass wenn nicht genügende Mengen Aetzalkali vorhanden waren, wie auch schon von Kassner[1]) beobachtet, die Sauerstoff-Entwicklung vollständig aufhört, sobald die vorhandene Menge Aetzalkali verbraucht ist, dieselbe fängt aber nach erneuertem Zusatz von Alkali sofort wieder an. Auf saure oder neutrale Ferridcyankaliumlösung wirkt Wasserstoffsuperoxyd absolut nicht ein. Die Sauerstoff-Entwicklung ist also bei überschüssigem rothem Blutlaugensalz und Wasserstoffsuperoxyd vollständig abhängig von der Menge des vorhandenen Alkalis und hört auf, sobald die Flüssigkeit neutral wird. In Folge dieser Beobachtung muss man dann aus der Menge des entwickelten Sauerstoffs leicht die verbrauchte Menge Aetzalkali berechnen können.

Auf Grund dieses Gedankens stellte ich umfassende Versuche mit verdünnter Natronlauge, Kalilauge, Ammoniaklösung und mit Lösungen von Calcium- und Baryumhydroxyd, einfach- und doppeltkohlensauren Alkalien an, deren Gehalt vorher genau bestimmt war.

Als Vorbedingung bei diesen Versuchen ist es durchaus nothwendig, dass sowohl Wasserstoffsuperoxyd, wie auch das Kaliumeisencyanid im Ueberschuss vorhanden sind, und zwar ist es empfehlenswerth, letzteres in ziemlich concentrirter Lösung anzuwenden, da dann die Reaction sehr rasch und exact von statten geht, während bei sehr verdünnten Lösungen die letzten Spuren Sauerstoff erst nach längerem Schütteln entweichen. Ferner sei vorher bemerkt, dass das Wasserstoffsuperoxyd keine freie Säure enthalten darf, da dann die Versuche ungenau werden müssen; es ist daher anzurathen, das Wasserstoffsuperoxyd vorher einen Tag mit kohlensaurem Kalk oder Baryt zu digeriren.

[1]) Chem. Centralbl. 1889, II., S. 840.

Man versetzt am besten das rothe Blutlaugensalz mit der zu bestimmenden Menge Aetzalkali, während man in das innere Gläschen des Entwicklungsgefässes 2—3 *cc* Wasserstoffsuperoxyd gibt. Nachdem man zur Ausgleichung der Temperatur, was unbedingt nothwendig ist, ungefähr 10 Minuten im Kühlgefäss hat stehen lassen, schüttelt man, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist, und lässt hierauf nochmals, um die Temperatur wieder auf den früheren Stand zurückzubringen, 10 Minuten im Wasser stehen. Man liest nun das gefundene Gasvolumen ab, um es nach den Baumann'schen »Tabellen zur Gasometrie« auf 0° C. und 760 *mm* Barometerstand zu reduciren. Durch Multiplication der reducirten Cubikcentimeter Sauerstoff mit dem betreffenden Coëfficienten erhält man die Menge des angewandten Alkalis.

a. Versuche zur Bestimmung von Aetzalkalien.

Gibt man zu Ferridcyankalium bei Gegenwart eines Reductionsmittels, wie Traubenzucker, Wasserstoffsuperoxyd etc., Natronlauge, so bildet sich ein Doppelsalz, Ferrocyantrikaliumnatrium [1]), zum Unterschied von Ferrocyandikaliumnatrium und Ferrocyankaliumtrinatrium. Nehme ich als Reductionsmittel Wasserstoffsuperoxyd, so vollzieht sich die Reaction nach folgender Formel:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,NaHO + H_2O_2 = K_6Na_2Fe_2Cy_{12} + H_2O + \mathbf{O_2}.$$

α. Versuche mit $^1/_2$-Normal-Natronlauge.

Versuch	Barometer-Stand reducirt *mm*	Temperatur ° C.	Tension	Angewandte *cc* $^1/_2$ NaHO	Gefundene *cc* Sauerstoff	auf 0° C. u. 760 *mm* reduc. *cc* Sauerstoff	Entspricht Natriumhydroxyd *mg*	Theoret. Menge Natriumhydroxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % NaHO.
1	715	15,8	13	2	12,8	11,18	39,986	39,955	0,031	100,09
2	„	„	„	2	12,8	11,18	39,986			100,09
3	„	„	„	5	32,05	27,97	100,01	99,95	0,06	100,06
4	„	„	„	5	31,95	27,90	99,81		0,14	99,86
5	„	15,4	„	10	63,9	55,87	199,90	199,75	0,15	100,075
6	„	15,4	„	10	63,8	55,78	199,573		0,177	99,92
7	„	„	„	10	63,9	55,87	199,90		0,15	100,075
8	„	15,6	„	15	76,7	67,02	239,77	239,7	0,07	100,03
9	„	„	„	15	76,7	67,02	239,77			100,03

[1]) Michaelis, anorg. Chem. IV., S. 685.

β. Versuche mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge.

Versuche	Barometer-Stand auf 0° reducirt	Temperatur 0 C.	Tension	Angewandte *cc* Natronlauge	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° u. 760 *mm* reducirt	Entspricht Natriumhydroxyd *mg*	Theoretische Menge Natriumhydroxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Natriumhydroxyd.
1	704	14	12	10	12,9	11,16	39,92	39,95	0,03	99,93
2	704	„	„	„	13,0	11,24	40,23		0,28	100,7
3	718	15	13	„	12,7	11,17	39,97		0,02	100,05
4	718	„	„	„	12,6	11,08	39,67		0,28	99,30
5	„	„	„	15	19,0	16,73	59,86	59,93	0,07	99,18
6	„	„	„	„	19.1	16,82	60,03		0,10	100,16
7	704	14	„	„	19.3	16,70	59,73		0,20	99,77
8	„	„	„	„	19,4	16,78	60,035		0,105	100,17
9	„	„	„	20	25,7	22,23	79,53	79,91	0,38	99,53
10	„	„	„	„	25,9	22,4	80,15		0,24	100,3
11	718	14,8	„	„	25,3	22,31	79,817		0,093	99,984
12	„	„	„	„	25,3	22,31	79,817		0,093	99,984
13	715	15	„	25	31,95	27,98	100,085	99,95	0,135	100,13
14	„	„	„	„	31,85	27,89	99,773		0,177	99,83
15	704	14	„	„	32,4	28,03	100,28		0,33	100,33
16	„	„	„	„	32,3	27,94	99,96		0,01	100,01
17	706	14,2	„	30	38,6	33,51	119,9	119,85	0,05	100,04
18	„	„	„	„	38,5	33,42	119,57		0,28	99,77
19	718	15	„	„	38,0	33,46	119,72		0,13	99,9
20	„	„	„	„	38,1	33,55	120,03		0,18	100,15
21	715	„	„	40	51,05	44,76	160,13	159,82	0,31	100,2
22	„	„	„	„	50,95	44,67	159,79		0,03	99,98
23	706	14,4	„	„	51.5	44,68	159,82		—	100,00
24	„	„	„	„	51,4	44,59	159,65		0,17	99,92
25	„	„	„	50	64,3	55,78	199,6	199,75	0,15	99,93
26	„	„	„	„	64,4	55,87	199,87		0,12	100,06
27	715	15	„	„	63,6	55,68	199,23		0,52	99,74
28	„	„	„	„	63,8	55,87	199,87		0,062	100,06

Es wird hierbei mit einem Molecül Natronlauge ein Atom Sauerstoff entwickelt, oder 39,955 Gewichtstheile Natronlauge entwickeln 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff.

15,96 *mg* Sauerstoff sind nach der Gleichung:

$$1{,}42908 : 1000 = 15{,}96 : x = 11{,}168\ cc\ O.$$

Tabelle zur gasvolumetrischen

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Natrium-
stande zwischen 700—770 *mm* und bei einer

Werthe von

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10 –12° C.
(Zur Reduction der Baro-

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	3,138	3,124	3,109	3,096	3,081	3,067	3,053	3,038
702	3,147	3,133	3,118	3,105	3,090	3,076	3,062	3,047
704	3,156	3,142	3,127	3,114	3,099	3,085	3,071	3,056
706	3,165	3,151	3,136	3,122	3,108	3,094	3,080	3,065
708	3,174	3,160	3,145	3,131	3,117	3,103	3,089	3,074
710	3,183	3,169	3,154	3,140	3,126	3,112	3,097	3,083
712	3,192	3,178	3,164	3,149	3,135	3,121	3,106	3,092
714	3,201	3,187	3,173	3,158	3,144	3,130	3,115	3,101
716	3,210	3,196	3,182	3,167	3,153	3,139	3,124	3,109
718	3,219	3,205	3,191	3,176	3,162	3,148	3,133	3,118
720	3,228	3,214	3,200	3,185	3,171	3,157	3,142	3,127
722	3,237	3,223	3,209	3,194	3,180	3,165	3,151	3,136
724	3,246	3,232	3,218	3,203	3,189	3,174	3,160	3,145
726	3,255	3,241	3,227	3,212	3,198	3,183	3,169	3,153
728	3,264	3,250	3,236	3,221	3,207	3,192	3,177	3,162
730	3,273	2,259	3,245	3,230	3,216	3,201	3,186	3,171
732	3,283	3,268	3,254	3,239	2,225	3,210	3,195	3,180
734	3,292	3,277	3,263	3,248	3,234	3,219	3,204	3,189
736	3,301	3,286	3,272	3,257	3,242	3,228	3,213	3,198
738	3,310	3,295	3,281	2,266	3,251	3,237	3,222	3,207
740	3,319	3,305	3,290	3,275	3,260	3,246	3,231	3,216
742	3,328	3,314	3,299	3,284	3,269	3,255	3,239	3,225
744	3,337	3,323	3,308	3,293	3,278	3,264	3,248	3,233
746	3,346	3,332	2,317	2,302	3,287	3,273	3,257	3,242
748	3,355	3,341	3,326	3,311	3,296	3,281	3,266	3,251
750	3,364	3,350	3,335	3,320	3,305	3,290	3,275	3,260
752	3,373	3,359	3,344	3,329	3,314	3,299	3,284	3,269
754	3,383	3,368	3,353	3,338	3,323	3,308	3,293	3,278
756	3,392	3,377	3,362	3,347	3,332	3,317	3,302	3,287
758	3,401	3,386	3,371	3,356	3,341	3,326	3,311	3,296
760	3,410	3,395	3,380	3,365	3,350	3,335	3,320	3,305
762	3,419	3,404	3,389	3,374	3,358	3,344	3,329	3,313
764	3,428	3,413	3,398	3,383	3,367	3,353	3,338	3,322
766	3,437	3,422	3,407	3,392	3,376	3,362	3,347	3,331
768	3,446	3,431	3,416	3,401	3,385	3,371	3,355	3,340
770	3,455	4,440	3,425	3,410	3,394	3,380	3,364	3,359

Bestimmung von Natriumhydroxyd.

hydroxyds in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-Temperatur zwischen 10—25° C. gemessen wurde.

$$\frac{b - w \cdot 3{,}57763}{760 \cdot (1 + 0{,}00366\,t)}.$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug. meterablesung auf 0° C.)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
3,024	3,009	2,994	2,979	2,964	2,949	2,933	2,917	700
3,033	3,018	3,003	2,988	2,973	2,958	2,942	2,926	702
3,041	3,027	3,012	2,997	2,982	2,966	2,951	2,935	704
3,050	3,035	3,021	3,006	2,990	2,975	2,959	2,944	706
3,059	3,044	3,030	3,014	2,999	2,984	2,968	2,952	708
3,068	3,053	3,038	3,023	3,008	2,992	2,977	2,961	710
3,077	3,062	3,047	3,032	3,016	3,001	2,985	2,969	712
3,086	3,071	3,056	3,041	3,025	3,009	2,994	2,978	714
3,095	3,079	3,065	3,049	3,034	3,018	3,003	2,987	716
3,103	3,088	3,073	3,058	3,043	3,027	3,011	2,995	718
3,112	3,097	3,082	3,067	3,051	3,036	3,020	3,004	720
3,121	3,106	3,091	3,076	3,060	3,045	3,029	3,013	722
3,130	3,115	3,100	3,084	3,069	3,053	3,037	3,022	724
3,139	3,123	3,108	3,093	3,077	3,062	3,046	3,031	726
3,148	3,132	3,117	3,102	3,086	3,070	3,055	3,038	728
3,156	3,141	3,126	3,111	3,095	3,079	3,063	3,047	730
3,165	3,150	3,135	3,120	3,104	3,088	3,072	3,056	732
3,174	3,159	3,143	3,128	3,112	3,096	3,080	3,064	734
3,183	3,167	3,152	3,137	3,121	3,105	3,089	3,073	736
3,192	3,176	3,161	3,145	3,130	3,114	3,098	3,081	738
3,201	3,185	3,170	3,154	3,139	3,123	3,107	3,090	740
3,209	3,194	3,179	3,163	3,147	3,131	3,115	3,099	742
3,218	3,203	3,187	3,172	3,156	3,140	3,124	3,107	744
3,227	3,211	3,196	3,180	3,165	3,149	3,132	3,116	746
3,236	3,220	3,205	3,189	3,173	3,157	3,141	3,125	748
3,245	3,229	3,214	3,198	3,182	3,166	3,150	3,133	750
3,254	3,238	3,222	3,207	3,191	3,175	3,158	3,142	752
3,262	3,247	3,231	3,215	3,199	3,183	3,167	3,150	754
3,271	3,255	3,240	3,224	3,208	3,192	3,176	3,159	756
3,280	3,264	3,249	3,233	3,217	3,201	3,184	3,168	758
3,289	3,273	3,258	3,242	3,226	3,209	3,193	3,177	760
3,297	3,282	3,266	3,251	3,234	3,218	3,202	3,185	762
3,306	3,291	3,275	3,259	3,243	3,227	3,210	3.194	764
3,315	3,299	3,284	3,268	3,252	3,236	2,219	3,202	766
3,324	3,308	3,293	3,277	3,260	3,244	3,228	3,211	768
3,333	3,317	3,302	3,286	3,269	3,253	3,237	3,220	770

Es entsprechen also 11,168 *cc* Sauerstoff 39,955 *mg* Natronhydrat oder 1 *cc* = 3,57763 *mg* NaHO.

Der Coëfficient für Natriumhydroxyd ist also 3,57763 *mg*.

Die in den Tabellen auf S. 18 u. 19 mitgetheilten Versuche wurden nach obigem Verfahren mit $^1/_2$- und $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge ausgeführt.

Die vorstehenden Zahlen beweisen die grosse Genauigkeit dieser Natriumhydroxydbestimmung und stimmen die Resultate mit den theoretischen Mengen fast vollständig überein. Zum bequemeren Gebrauch dieser gasvolumetrischen Methode wurde von mir eine Tabelle ausgerechnet; dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Aetznatron 1 *cc* des entwickelten Sauerstoffs bei den gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnissen, 10—25° C. und 700—770 *mm* Barometerstand, entspricht. Es wird vor allen Dingen durch dieselbe die lästige Reduction des gefundenen Gasvolumens auf 0° und 760 *mm* Druck vermieden, und erhält man bei ihrer Benutzung durch einfache Multiplication der gefundenen (nicht reducirten) Cubikcentimeter Sauerstoff mit der betreffenden Zahl in der Tabelle die Menge des angewandten Natriumhydroxydes in Milligrammen.

Ebenso wie beim Natriumhydroxyd wird mit 1 Molecül Kaliumhydroxyd aus Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd 1 Atom Sauerstoff entwickelt. Ich brauche also für das Moleculargewicht des Aetznatrons nur das des Aetzkalis zu setzen, und entsprechen dann 15,96 *mg* = 11,168 *cc* Sauerstoff 55,99 *mg* Kaliumhydroxyd oder 1 *cc* O bei 0° C. und 760 *mm* Barometerstand 5,01343 *mg* Kaliumhydroxyd.

Der Coëfficient für Kaliumhydroxyd ist also 5,01343 *mg*.

Zur Bestimmung der Kalilauge benutzte ich theils $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, theils eine verdünnte Lösung von Aetzkali, die ich mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure titrirte.

30 *cc* derselben erforderten 38,7 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure, 1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure = 5,599 *mg* Aetzkali, 38,7 *cc* demnach = 216,6813 *mg* Kaliumhydroxyd; 1 *cc* der Lösung enthielt demnach 7,22271 Kaliumhydroxyd.

γ. *Versuche mit verdünnter Kalilauge.*

1 *cc* = 7,22271 *mg* KHO.

Versuche	Barometer-Stand auf 0° reducirt	Temperatur °C.	Tension	Angewandte *cc* 1/10 Kalilauge	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht Kaliumhydroxyd *mg*	Theoretische Menge Kaliumhydroxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Kaliumhydroxyd.
1	710	14,8	12	1	1,65	1,44	7,219	7,2227	0,0037	99,95
2	„	„	„	„	1,6	1,40	7,02		0,207	97,1
3	„	„	„	2,5	4,2	3,66	18,345	18,057	0,288	101,6
4	„	„	„	„	4,1	3,572	17,91		0,147	99,2
5	„	„	„	5	8,2	7,14	35,85	36,114	0,264	99,3
6	„	„	„	„	8,3	7,23	36,247		0,133	100,37
7	„	„	„	10	16,5	14,40	72,194	72,227	0,033	99,95
8	„	„	„	„	16,5	14,40	72,194		0,033	99,95
9	„	„	„	15	24,8	21,61	108,34	108,34	—	100,00
10	„	„	„	„	24,7	21,52	107,9		0.44	99,6
11	„	„	„	20	33,1	28,82	144,487	144,454	0,033	100,023
12	„	„	„	„	33,1	28,82	144,487		0,033	100,023
13	„	„	„	25	41,3	35,96	180,26	180,567	0,307	99,83
14	„	„	„	„	41,4	36,04	180,70		0,133	100,08
15	„	„	„	30	49,7	43,30	217,07	216,68	0,39	100,18
16	„	„	„	„	49,6	43,21	216,64		0,04	99,98
17	„	„	„	40	66,1	57,59	288,7	288,908	0,208	99,93
18	„	„	„	„	66,1	57,59	288,7			99,93
19	„	„	„	50	82,5	71,874	360,335	361,135	0,8	99,78
20	„	„	„	„	82,7	72,05	361,21		0,075	100,02

Versuche mit 1/10-Normal-Kalilauge.

21	714	15,4	13	10	12,8	11,177	56,025	55,99	0,035	100,06
22	„	„	„	„	12,8	11,177	56,025		0,035	100,06
23	„	15,8	„	15	19,2	16,743	83,936	83,985	0,049	99,944
24	„	„	„	„	19,25	16,79	84,155		0,17	100,2
25	„	16,8	14	20	25,8	22,39	112,33	111,98	0,35	100,29
26	„	„	„	„	25,7	22,30	111,80		0,18	99,85
27	„	„	„	25	32,2	27,94	140,075	139,975	0,1	100,07
28	„	„	„	„	32,2	27,94	140,075		0,1	100,07
29	„	„	„	30	38,6	33,49	167,92	167,97	0,05	99,97
30	„	„	„	„	38,7	33,58	168,35		0,38	100,22
31	„	„	„	50	64,3	55,79	279,72	279,95	0,23	99,92
32	„	„	„	„	64,4	55,88	280,15		0,2	100,07

Tabelle zur gasvolumetrischen

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Kalium-
stande zwischen 700—770 *mm* und bei einer

Werthe von

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12° C.
(Zur Reduction der Baro-

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	4,397	4,377	4,357	4,338	4,318	4,298	4,278	4,258
702	4,409	4,390	4,370	4,351	4,331	4,311	4,291	4,270
704	4,422	4,402	4,383	4,363	4,343	4,323	4,303	4,283
706	4,435	4,415	4,395	4,376	4,356	4,336	4,316	4,295
708	4,447	4,428	4,408	4,388	4,368	4,348	4,328	4,307
710	4,460	4,440	4,420	4,401	4,381	4,361	4,340	4,320
712	4,473	4,453	4,433	4,413	4,393	4,373	4,353	4,332
714	4,486	4,466	4,446	4,425	4,406	4,386	4,365	4,345
716	4,499	4,478	4,458	4,438	4,418	4,398	4,378	4,357
718	4,511	4,491	4,471	4,451	4,431	4,411	4,390	4,369
720	4,524	4,504	4,484	4,464	4,444	4,423	4,403	4,382
722	4,537	4,517	4,496	4,476	4,456	4,436	4,415	4,394
724	4,549	4,529	4,509	4,489	4,468	4,448	4,428	4,407
726	4,562	4,542	4,522	4,501	4,481	4,460	4,440	4,419
728	4,574	4,555	4,534	4,514	4,493	4,473	4,452	4,431
730	4,587	4,567	4,547	4,526	4,506	4,486	4,465	4,444
732	4,600	4,580	4,560	4,539	4,519	4,498	4,478	4,457
734	4,613	4,593	4,572	4,552	4,531	4,511	4,490	4,469
736	4,625	4,605	4,585	4,565	4,544	4,523	4,503	4,481
738	4,638	4,618	4,598	4,577	4,556	4,536	4,515	4,494
740	4,651	4,631	4,610	4,590	4,569	4,548	4,527	4,506
742	4,664	4,643	4,623	4,602	4,581	4,561	4,539	4,519
744	4,676	4,656	4,635	4,615	4,594	5,573	4,552	4,531
746	4,689	4,669	4,648	4,627	4,607	4,586	4,565	4,543
748	4,702	4,681	4,660	4,640	4,619	4,598	4,577	4,556
750	4,715	4,694	4,673	4,653	4,631	4,611	4,589	4,569
752	4,727	4,707	4,686	4,665	4,644	4,623	4,602	4,581
754	4,740	4,719	4,699	4,678	4,657	4,636	4,614	4,593
756	4,753	4,732	4,711	4,691	4,669	4,648	4,627	4,606
758	4,766	4,745	4,724	4,703	4,682	4,661	4,640	4,618
760	4,778	4,758	4,737	4,715	4,694	4,673	4,652	4,631
762	4,791	4,770	4,749	4,728	4,707	4,686	4,664	4,643
764	4,804	4,783	4,761	4,740	4,720	4,698	4,677	4,655
766	4,816	4,795	4,774	4,753	4,732	4,711	4,690	4,668
768	4,829	4,808	4,787	4,766	4,745	4,723	4,702	4,680
770	4,842	4,821	4,800	4,779	4,758	4,736	4,714	4,693

Bestimmung von Kaliumhydroxyd.

hydroxyd in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-Temperatur zwischen 10—25° C. gemessen wurde.

$$\frac{b - w \cdot 5{,}01343}{760 \cdot (1 + 0{,}00366\ t)}$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug. meterablesung auf 0° C.)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
4,238	4,216	4,196	4,175	4,154	4,132	4,111	4,088	700
4,250	4,229	4,208	4,187	4,166	4,145	4,123	4,100	702
4,262	4,241	4,221	4,200	4,178	4,157	4,135	4,113	704
4,275	4,253	4,233	4,212	4,191	4,169	4,147	4,125	706
4,287	4,266	4,245	4,224	4,203	4,181	4,159	4,137	708
4,299	4,278	4,257	4,236	4,215	4,193	4,171	4,149	710
4,312	4,291	4,270	4,249	4,227	4,206	4,183	4,161	712
4,324	4,304	4,282	4,261	4,239	4,218	4,195	4,173	714
4,336	4,315	4,295	4,274	4,252	4,230	4,207	4,185	716
4,349	4,328	4,307	4,285	4,264	4,242	4,220	4,197	718
4,361	4,340	4,319	4,298	4,276	4,254	4,232	4,209	720
4,373	4,352	4,331	4,310	4,288	4,266	4,244	4,222	722
4,386	4,365	4,344	4,322	4,300	4,278	4,256	4,235	724
4,398	4,377	4,356	4,335	4,312	4,290	4,268	4,247	726
4,411	4,389	4,368	4,347	4,325	4,302	2,280	4,259	728
4,423	4,401	4,381	4,359	4,337	4,315	4,293	4,270	730
4,436	4,414	4,393	4,371	4,349	4,327	4,305	4,282	732
4,448	4,426	4,405	4,383	4,361	4,339	4,317	4,294	734
4,460	4,438	4,417	4,396	4,373	3,351	4,329	4,306	736
4,477	4,451	4,430	4,408	4,386	4,364	4,341	4,318	738
4,485	4,463	4,442	4,420	4,398	4,376	4,353	4,330	740
4,497	4,476	4,454	4,432	4,410	4,388	4,365	4,343	742
4,510	4,488	4,466	4,445	4,423	4,400	4,377	4,355	744
4,522	4,500	4,479	4,457	4,435	4,412	2,389	4,367	746
4,534	4,513	4,481	4,469	4,447	4,424	4,401	4,379	748
4,547	4,525	4,503	4,481	4,459	4,436	4,414	4,391	750
4,559	4,537	4,515	4,493	4,471	4,449	4,426	4,403	752
4,571	4,550	4,528	4,506	4,483	4,461	4,438	4,415	754
4,584	4,562	4,540	4,518	4,496	4,473	4,450	4,427	756
4,596	4,574	4,552	4,530	4,508	4,485	4,462	4,439	758
4,608	4,586	4,565	4,542	4,520	4,497	4,475	4,451	760
4,621	4,599	4,577	4,555	4,532	4,509	4,487	4,463	762
4,633	4,611	4,589	4,567	4,544	4,522	4,499	4,475	764
4,646	4,624	4,602	4,579	4,556	4,534	4,511	4,487	766
4,658	4,636	4,614	4,591	4,569	4,546	4,523	4,499	768
4,670	4,649	4,626	4,630	4,581	4,558	4,535	4,511	770

Aus diesen Versuchen (Tabelle auf S. 23) geht hervor, dass die gasvolumetrische Bestimmung der Kalilauge sich durch eben so grosse Genauigkeit auszeichnet, wie die der Natronlauge. Auch hier habe ich eine Tabelle zur einfachen Berechnung des Kaliumhydroxyds ausgerechnet (S. 24 u. 25), und dürfte dieselbe zur Titerstellung von Normallaugen bedeutende Erleichterungen gewähren.

Vergleiche ich nun die absolute Genauigkeit der gasometrischen Alkalimetrie mit der maassanalytischen, so hat man bei der Maassanalyse allerdings den Vorzug, die verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung genauer ablesen zu können; d. h. bei ziemlich engen Büretten und unter Anwendung eines Schwimmers ist man im Stande, bei sehr sorgfältiger Arbeit immerhin eine Genauigkeit von $\pm$ 0,02 *cc* zu erreichen, während man die entwickelten Cubikcentimeter Sauerstoff kaum genauer wie 0,05 *cc* ablesen kann. Diese beiden Werthe sind beim Vergleich der Methoden gegenseitig in Betracht zu ziehen. 1 *cc* Normalsäure ist = 39,96 *mg* Natriumhydroxyd, 0,02 *cc* demnach = 0,7992 *mg*. 1 *cc* Sauerstoff ist = 3,57763 *mg*, 0,05 *cc* also = 0,17888 *mg* Natriumhydroxyd.

Die gasvolumetrische Bestimmung würde daher die mit Normalsäure ausgeführte maassanalytische bedeutend, ungefähr vierfach, an Genauigkeit übertreffen. Anders verhält es sich mit $^1/_{10}$ Normal-Lösung, hier ist 0,02 *cc* derselben = 0,07992 *mg* Aetznatron, während 0,05 *cc* Sauerstoff, wie oben bemerkt, 0,17888 *mg* Natriumhydroxyd entspricht; mit $^1/_{10}$ Normal-Säure würde also die maassanalytische Methode gut doppelt so genau sei. Nehmen wir nun das Mittel, $^1/_5$ Normal-Säure, so entsprechen hier 0,02 *cc* derselben 0,1598 *mg* Natriumhydroxyd, diese Zahl kommt der für 0,05 *cc* Sauerstoff = 1,7888 *mg* ziemlich nahe; es entspricht also, da sich Kaliumhydroxyd und die Hydrate der alkalischen Erden analog verhalten, die Genauigkeit der gasvolumetrischen Alkalimetrie ungefähr der mit $^1/_5$ Normal-Säure ausgeführten Maassanalyse. Erwägt man aber, dass auch titrimetrisch in der Regel nur mit der Genauigkeit von $\pm$ 0,05 *cc* gearbeitet wird, so ergibt sich, dass die gasvolumetrische Bestimmung der Aetzalkalien ungefähr der mit $^1/_{10}$ Normal-Säure ausgeführten Maassanalyse gleich zu stellen ist.

b. Versuche zur Bestimmung der Hydrate der alkalischen Erden.

Die Hydroxyde der alkalischen Erden verhalten sich dem Ferridcyankalium gegenüber bei Gegenwart eines Reductionsmittels ähnlich wie die Aetzalkalien. Es werden hier ebenfalls Doppelsalze gebildet. Gebe ich

zu rothem Blutlaugensalz Barytwasser und Wasserstoffsuperoxyd, so bildet sich ein Doppelsalz von Kaliumbaryumeisencyanür, welches sich in kleinen gelben Krystallen ausscheidet.

$$K_6Fe_2Cy_{12} + Ba(HO)_2 + H_2O_2 = K_6BaFe_2Cy_{12} + 2\,H_2O + O_2.$$

Um zwei Atome Sauerstoffgas zu entwickeln, gebrauche ich hiernach 1 Molecül Baryumhydroxyd, oder 170,78 Barythydrat entwickeln 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff. 1 *cc* Sauerstoff entspricht also hiernach 7,6459 Barythydrat.

Der Coëfficient für Baryumhydroxyd = 7,6459 *mg*.

Zu den Versuchen mit Baryumhydroxyd benutzte ich zwei Lösungen, welche ungefähr $^1/_4$-normal waren. Zur Gehaltsbestimmung titrirte ich dieselben mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und gebrauchten 15 *cc* von der einen Lösung 35,75 *cc* der Säure zur Neutralisation. 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure = 8,539 Barythydrat, 35,75 *cc* = 305,6962 *mg*. 1 *cc* der ersten Barythydratlösung enthielt demnach 20,3797 *mg* Baryumhydroxyd.

Von der zweiten Lösung gebrauchten 20 *cc* 47,4 $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure zur Neutralisation, was einem Gehalt von 404,7486 *mg* und für einen Cubikcentimeter der Lösung 20,2374 *mg* Baryumhydroxyd entspricht. Mit diesen Lösungen erhielt ich folgende Resultate:

α. Versuche mit Baryumhydroxyd-Lösung.

Versuch	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur ° C.	Tension	Angewandte *cc* Barytwasser	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° C. u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Barythydrat	Angewandte Menge Barythydrat *mg*	Differenz in *mg*	Gefundene % Barythydrat
1 *cc* der Lösung enthält 20,3797 Barythydrat:										
1	710	14,4	12	2,5	7,6	6,63	50,7	50,95	0,25	99,50
2	„	„	„	„	7,65	6,67	50,996		0,046	100,09
3	„	„	„	5,0	15,3	13,35	102,2	101,9	0,3	100,3
4	„	„	„	„	15,25	13,31	101,8		0,1	99,9
5	„	„	„	10,0	30,5	26,61	203,46	203,8	0,32	99,84
6	„	„	„	„	30,6	26,7	204,4		0,6	100,3
7	„	„	„	15,0	45,8	39,96	305,53	305,7	0,17	99,945
8	„	„	„	„	45,8	39,96	305,53		0,17	99,945
9	„	„	„	20,0	61,1	53,31	407,61	407,6	0,01	100,002
10	„	„	„	„	61,1	53,31	407,61		0,01	100,002
11	„	„	„	25,0	76,3	66,57	508,994	509,5	0,5	99,9
12	„	„	„	„	76,4	66,66	509,67		0,17	100,03
13	„	„	„	30,0	91,6	79,92	611,09	611,39	0,2	99,97
14	„	„	„	„	91,7	80,01	611,73		0,34	100,05

Versuch	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur ° C.	Tension	Angewandte *cc* Barytwasser	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° C. u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Barythydrat	Angewandte Menge Barythydrat *mg*	Differenz in *mg*	Gefundene % Barythydrat
1 *cc* der Lösung enthält 20,2374 Baryumhydroxyd:										
15	715	16	14	2,5	7,6	6,62	50,635	50,59	0,045	100,08
16	„	„	„	„	7,6	6,62	50,635		0,045	100,08
17	„	„	„	5,0	15,15	13,19	100,937	101,187	0,25	99,75
18	„	„	„	„	15,2	13,24	101,27		0,087	100,08
19	„	„	„	10,0	30,35	26,45	202,21	202,374	0,164	99,92
20	„	„	„	„	30,30	26,40	201,88		0,49	99,75
21	714	16,2	„	15,0	45,67	39,71	303,61	303,561	0,049	100,016
22	„	„	„	„	45,57	39,62	302,95		0,611	99,8
23	„	„	„	20,0	60,9	52,95	404,864	404,748	0,116	100,03
24	„	„	„	„	60,8	52,87	404,2		0.548	99,87
25	„	„	„	20,0	60,9	52,95	404,864	404,748	0,116	100,03
26	„	„	„	25,0	76,0	66,08	505,244	505,935	0,691	99,87
27	„	„	„	„	76,1	66,17	505,925		0,01	99,998
28	„	„	„	30,0	91,2	79,30	606,29	607,132	0,832	99,87
29	„	„	„	„	91,3	79,39	606,96		0,162	99,97
30	„	„	„	„	91,4	79,48	607,68		0,56	100,09

Calciumhydroxyd wirkt der mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten rothen Blutlaugensalzlösung gegenüber analog dem Baryumhydroxyd, es bildet sich hier das Doppelsalz Kaliumcalciumeisencyanür,

$$K_6Fe_2Cy_{12} + Ca(HO)_2 + H_2O_2 = K_6CaFe_2Cy_{12} + 2\,H_2O + \mathbf{2\,O},$$

welches sich von dem Kaliumbaryumeisencyanür besonders durch die leichtere Löslichkeit unterscheidet.

2 Atome Sauerstoff entsprechen hier ebenfalls einem Molecül Calciumhydroxyd, oder 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff = 73,82 *mg* Kalkhydrat. 1 *cc* Sauerstoff entspricht demnach 3,30497 *mg* Aetzkalk.

Der Coëfficient für Calciumhydroxyd ist also 3,30497 *mg*.

Zu den Bestimmungen des Calciumhydroxydes benutzte ich ebenfalls zwei verschieden starke Lösungen, welche ich durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure bestimmte. Um 20 *cc* von der ersten Lösung zu neutralisiren, waren 12,1 $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure nothwendig.

1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure = 3,691 *mg* Kalkhydrat, 12,1 *cc* = 44,6611 *mg*. In einem Cubikcentimeter dieser Calciumhydroxydlösung waren demnach 2,23305 *mg* Kalkhydrat enthalten.

Zu 50 *cc* der zweiten Aetzkalk-Lösung wurden 23,6 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure zur Neutralisation gebraucht. Dieselbe enthielt also in 50 *cc* $23{,}6 \times 3{,}691 = 81{,}1076$ *mg* und demnach in 1 *cc* 1,74215 *mg* Calciumhydroxyd.

Mit diesen beiden Lösungen wurden folgende Versuche angestellt:

β. Versuche mit Calciumhydroxyd-Lösung.

Versuch	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur ° C.	Tension	Angewandte *cc* Calciumwasser	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° C. u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Calciumhydroxyd	Angewandte Menge Calciumhydroxyd *mg*	Differenz in *mg*	Gefundene % Calciumhydroxyd
1 *cc* der Lösung enthält 2,23305 Calciumhydroxyd.										
1	710	14	12	5,0	3,85	3,353	10,081	11,16	0,079	99,3
2	„	„	„	„	3,9	3,398	11,23		0,07	100,63
3	„	„	„	10,0	7,7	6,75	22,24	22,33	0,09	99,60
4	708	14,4	„	„	7,7	6,7	22,15		0,18	99,18
5	„	„	„	20,0	15,5	13,49	44,59	44,66	0,07	99,85
6	„	„	„	„	15,4	13,40	44,29		0,37	99,18
7	„	„	„	25,0	19,4	16,88	55,78	55,825	0,045	99,92
8	„	„	„	„	19,4	16,88	55,78		0,045	99,92
9	„	„	„	30,0	23,1	20,1	66,43	66,99	0,56	99,16
10	„	„	„	„	23,3	20,27	66,995		0,005	100,008
11	„	„	„	50,0	38,6	33,58	110,98	111,65	0,67	99,41
12	„	„	„	„	38,7	33,67	111,275		0,375	99,67
1 *cc* der Lösung enthält 1,74215 Calciumhydroxyd.										
13	718	14	12	5,0	2,95	2,61	8,614	8,710	0,096	98,9
14	„	„	„	„	3,0	2,65	8,760		0,05	100,43
15	712	„	„	10,0	6,0	5,26	17,376	17,421	0,045	99,74
16	„	„	„	„	6,0	5,26	17,376		0,045	99,74
17	„	„	„	15,0	9,0	7,89	26,06	26,13	0,07	99,75
18	„	„	„	„	9,05	7,93	26,207		0,077	100,3
19	„	13	11	20,0	11,9	10,48	34,63	34,843	0,21	99,4
20	„	„	„	„	11,95	10,52	34,776		0,067	99,81
21	718	14	12	25,0	14,9	13,17	43,50	43,55	0,05	99,89
22	„	„	„	„	14,8	13,08	43,22		0,33	99,23
23	712	„	„	30,0	17,9	15,68	51,84	52,26	0,42	99,2
24	„	„	„	„	18,0	15,77	52,119		0,141	99,72
25	718	„	„	50,0	29,7	26,25	86,724	87,107	0,383	99,56
26	„	„	„	„	29,6	26,16	86,44		0,667	99,24
27	„	„	„	„	29,8	26,34	87,01	87,107	0 097	99,9

Tabelle zur gasvolumetrischen

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Calcium-
stande zwischen 700—770 *mm* und bei einer

Werthe von

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12° C.
(Zur Reduction des Baro-

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	2,898	2,885	2,872	2,860	2,847	2,833	2,820	2,807
702	2,907	2,894	2,881	2,868	2,855	2,842	2,828	2,815
704	2,915	2,902	2,889	2,876	2,863	2,850	2,837	2,823
706	2,924	2,911	2,897	2,884	2,871	2,858	2,845	2,832
708	2,932	2,919	2,906	2,893	2,880	2,866	2,853	2,839
710	2,940	2,927	2,914	2,901	2,888	2,875	2,861	2,848
712	2,949	2,936	2,923	2,909	2,896	2,883	2,869	2,856
714	2,957	2,944	2,931	2,917	2,904	2,891	2,878	2,864
716	2,665	2,952	2,939	2,925	2,913	2,899	2,886	2,873
718	2,974	2,961	2,947	2,934	2,920	2,908	2,894	2,881
720	2,982	2,969	2,956	2,943	2,929	2,916	2,902	2,889
722	2,991	2,977	2,964	2,951	2,937	2,924	2,911	2,897
724	2,999	2,986	2,972	2,959	2,946	2,932	2,919	2,905
726	3,007	2,994	2,981	2,967	2,954	2,940	2,927	2,913
728	3,016	3,002	2,989	2,976	2,962	2,949	2,935	2,921
730	3,024	3,011	2,998	2,984	2,970	2,957	2,943	2,930
732	3,033	3,019	3,006	2,993	2,979	2,965	2,952	2,938
734	3,041	3,028	3,014	3,001	2,987	2,973	2,960	2,946
736	3,049	3,036	3,022	3,009	2,995	2,982	2,968	2,954
738	3,058	3,044	3,031	3,017	3,004	2,990	2,977	2,962
740	3,066	3,053	3,039	3,025	3,012	2,998	2,985	2,971
742	3,074	3,061	3,047	3,034	3,020	3,007	2,993	2,979
744	3,083	3,069	3,056	3,042	3,028	3,015	3,001	2,987
746	3,091	3,078	3,064	3,050	3,037	3,023	3,009	2,995
748	3,100	3,086	3,072	3,059	3,045	3,031	3,017	3,003
750	3,108	3,094	3,081	3,067	3,053	3,040	3,025	3,012
752	3,116	3,103	3,089	3,076	3,061	3,048	3,034	3,020
754	3,125	3,111	3,097	3,084	3,070	3,056	3,042	3,028
756	3,133	3,119	3,106	3,092	3,078	3,064	3,050	3,036
758	3,142	3,128	3,114	3,100	3,086	3,073	3,058	3,044
760	3,150	3,137	3,123	3,109	3,095	3,081	3,067	3,053
762	3,158	3,145	3,131	3,117	3,103	3,089	3,075	3,061
764	3,167	3,153	3,139	3,125	3,111	3,097	3,083	3,069
766	3,175	3,161	3,147	3,133	3,120	3,105	3,091	3,077
768	3,184	3,170	3,156	3,142	3,128	3,114	3,099	3,085
770	3,192	3,178	3,164	3,150	3,136	3,122	3,108	3,094

Bestimmung von Calciumhydroxyd.

hydroxyd in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-Temperatur zwischen 10—25° C. gemessen wurde.

$$\frac{b - w \cdot 3{,}30497}{760 \cdot (1 + 0{,}00366\,t)}$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug. meterstandes auf 0° C)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
2,793	2,780	2,766	2,752	2,738	2,724	2,710	2,695	700
2,801	2,788	2,774	2,760	2,746	2,732	2,718	2,703	702
2,810	2,796	2,782	2,768	2,754	2,740	2,726	2,711	704
2,818	2,804	2,790	2,776	2,762	2,748	2,734	2,719	706
2,826	2,812	2,799	2,785	2,770	2,756	2,742	2,727	708
2,834	2,820	2,807	2,793	2,778	2,764	2,750	2,735	710
2,842	2,829	2,815	2,801	2,786	2,772	2,758	2,743	712
2,851	2,837	2,823	2,809	2,794	2,780	2,766	2,751	714
2,859	2,845	2,831	2,817	2,803	2,788	2,774	2,759	716
2,867	2,853	2,839	2,825	2,810	2,796	2,782	2,767	718
2,875	2,861	2,847	2,833	2,819	2,804	2,790	2,775	720
2,883	2,869	2,855	2,841	2,827	2,812	2,798	2,783	722
2,891	2,877	2,863	2,849	2,835	2,820	2,806	2,791	724
2,899	2,885	2,871	2,857	2,843	2,828	2,814	2,799	726
2,908	2,894	2,880	2,866	2,851	2,836	2,822	2,807	728
2,916	2,902	2,888	2,874	2,859	2,845	2,830	2,815	730
2,924	2,910	2,896	2,882	2,867	2,853	2,838	2,823	732
2,932	2,918	2,904	2,890	2,875	2,861	2,846	2,831	734
2,940	2,926	2,912	2,898	2,883	2,869	2,854	2,839	736
2,948	2,934	2,920	2,906	2,891	2,877	2,862	2,847	738
2,956	2,942	2,928	2,914	2,899	2,885	2,870	2,855	740
2,964	2,951	2,936	2,922	2,907	2,893	2,878	2,863	742
2,973	2,959	2,944	2,930	2,915	2,901	2,886	2,871	744
2,981	2,967	2,953	2,938	2,923	2,909	2,894	2,879	746
2,989	2,975	2,961	2,946	2,931	2,917	2,902	2,886	748
2,997	2,983	2,969	2,954	2,940	2,925	2,910	2,894	750
3,005	2,991	2,977	2,962	2,948	2,933	2,918	2,902	752
3,014	2,999	2,985	2,970	2,956	2,941	2,926	2,910	754
3,022	3,007	2,993	2,978	2,964	2,949	2,934	2,918	756
3,030	3,016	3,001	2,987	2,972	2,957	2,942	2,926	758
3,038	3,024	3,009	2,995	2,980	2,965	2,950	2,934	760
3,046	3,032	3,017	3,003	2,988	2,973	2,958	2,942	762
3,054	3,040	3,025	3,011	2,996	2,981	2,966	2,950	764
3,062	3,048	3,034	3,019	3,004	2,989	2,974	2,958	766
3,071	3,056	3,042	3,027	3,012	2,997	2,982	2,966	768
3,079	3,064	3,050	3,035	3,020	3,005	2,990	2,974	770

Vergleicht man nun die Analysen des Baryum- und Calciumhydroxyds, so findet man, dass die Versuche mit Barythydrat noch vollständig genaue Resultate geliefert haben. Die grösseren Unterschiede bei den gefundenen Procenten Calciumhydroxyd sind wohl hauptsächlich der geringen Menge des in der Lösung enthaltenen Aetzkalks zuzuschreiben. Die höchste Abweichung zwischen der gefundenen und angewandten Menge Kalkhydrat ist bei Versuch No. 11 0,67 *mg*, und ist diese Bestimmung für die meisten Fälle noch vollständig ausreichend, besonders aber in der Technik noch sehr gut zu verwerthen. Es sind beim Calciumhydroxyd durchweg geringere Werthe erhalten worden, als angewendet wurden, auch geht die Reaction hier nicht so rasch von statten, man hat bis zur vollständigen Beendigung der Gasentwicklung immerhin 5 Minuten zu schütteln, und sind diese beiden Umstände wohl hauptsächlich der geringen Basicität des Calciumhydroxydes zuzuschreiben.

Um die Berechnung zu vereinfachen, habe ich auch hier, wie beim Aetzkali und Aetznatron, eine Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung des Calciumhydroxyds (S. 30 u. 31) ausgerechnet.

c. Versuche mit Ammoniak.

Ammoniak verhält sich in vielen Beziehungen den Alkalien ähnlich; ich stellte daher ebenfalls Versuche zur eventuellen Bestimmung desselben an. Analog den Aetzalkalien müsste sich beim Versetzen von Ferridcyankalium, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak das Doppelsalz Kaliumammoniumeisencyanür bilden:

$$K_6 Fe_2 Cy_{12} + H_2 O_2 + (NH_3)_2 = K_6 (NH_4)_2 Fe_2 Cy_{12} + O_2.$$

1 Atom Sauerstoff wäre demnach gleich 1 Molecül Ammoniak oder 1 *cc* Sauerstoff gleich 1,532 *mg* Ammoniak.

Ich arbeitete mit einer ungefähr 10procentigen Ammoniaklösung, 5 *cc* gebrauchten 28 *cc* Normal-Salzsäure zur Neutralisation, 1 *cc* enthielt demnach 9,5267 *mg* NH_3. Bei den Versuchen mit Ammoniak erhielt ich das überraschende Resultat, dass eine ungleich grössere Menge Gas entwickelt wurde, als die theoretische Ausrechnung ergab. Schüttelte ich zum Beispiel 1 *cc* Ammoniaklösung mit einer concentrirten Lösung von rothem Blutlaugensalz und etwa 2 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung, so entwickelte sich im ersten Moment gar nichts; allmählich fing die Gasentwicklung an und steigerte sich fortwährend, um schliesslich bei 80 *cc* aufzuhören, während nach der theoretischen Ausrechnung nur 6,2 *cc*

entwickelt werden durften. Gab ich nun noch Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so begann wieder Sauerstoffentwicklung, um nach einiger Zeit wieder aufzuhören und dann nach erneutem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd von neuem zu beginnen. Es lag nun die Ansicht nahe, dass das Wasserstoffsuperoxyd durch irgend eine Substanz katalytisch zerlegt werde und konnte dies nur das Ammoniak sein. Diese Ansicht wurde dadurch unterstützt, dass die nach der Gasentwicklung im Entwicklungsgefäss zurückgebliebene Mischung mit Eisenchlorid nur eine wenig blaue Färbung gab, es war also fast alles Ferridcyankalium unverändert zurückgeblieben. Als ich hierauf nur Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak im Gasentwicklungsapparate schüttelte, erhielt ich dieselben Resultate wie oben; nachdem das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd zersetzt war, hörte die Gasentwicklung auf, um nach erneutem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wieder zu beginnen. Zur näheren Untersuchung leitete ich das in einer Hempel'schen Bürette entwickelte Gas, um zu constatiren, ob dasselbe aus reinem Sauerstoff bestehe, in eine Hempel'sche Pipette[1]), die mit metallischem Kupfer und einer gesättigten Lösung von anderthalbfach kohlensaurem Ammon und Ammoniak gefüllt war. Von 80 *cc* wurden 76 *cc* absorbirt, die übrigen 4 *cc* wurden selbst nach längerem Stehen nicht aufgenommen und charakterisirten sich diese 4 *cc* Gas dadurch, dass ein brennender Holzspan sofort durch dasselbe ausgelöscht wurde. Es erhielt hierdurch die auch in Lehrbüchern verzeichnete Ansicht ihre Bestätigung, dass beim Vermischen von Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak ausser Sauerstoff auch noch Stickstoff entwickelt wird, welch' letzterer theilweise durch den Sauerstoff höher oxydirt wird.

In Folge dieser Beobachtungen musste ich auf alle weiteren Versuche, das Ammoniak auf diese Weise zu bestimmen, verzichten.

d. Versuche mit Mono- und Bicarbonaten der Alkalien und alkalischen Erden.

Nachdem ich so die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Ferridcyankalium bei Gegenwart von Aetzalkalien, der Hydrate der alkalischen Erden und Ammoniak festgestellt hatte, ging ich dazu über, das Verhalten der Carbonate und Bicarbonate näher zu prüfen. Nicht nur bei Gegenwart der Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden, sondern

[1]) Hempel, gasanalyt. Methoden S. 126.

auch der Alkalicarbonate wird nach Kassner[1]) das rothe Blutlaugensalz durch Wasserstoffsuperoxyd zu gelbem reducirt; ausser den zwei Atomen Sauerstoff wird die Kohlensäure der Alkalien frei und verläuft die Reaction nach folgender Formel:

$$K_6 Fe_2 Cy_{12} + Na_2CO_3 + H_2O_2 = K_6 Na_2 Fe_2 Cy_{12} + CO_2 + O_2 + H_2O.$$

1 Molecül kohlensaures Natron entwickelt also 1 Molecül Kohlendioxyd + 2 Atomen Sauerstoff und demnach 105,84 *mg* kohlensaures Natron 43,89 *mg* Kohlendioxyd + 31,92 *mg* O, welche Gase nach Lees[2]) einen Raum einnehmen von 44,6718 *cc*. 1 *cc* Gas entspricht daher 2,36479 *mg* kohlensaurem Natron.

Ich benutzte zu den Versuchen $^1/_{10}$-normale kohlensaure Natronlösung, welche 10,5846 *g* entwässertes und geglühtes kohlensaures Natron im Liter enthielt. Die Reaction geht sehr langsam von statten und theile ich hier zur genauen Charakteristik einige Versuche mit $^1/_{10}$-normaler kohlensaurer Natronlösung mit.

Versuch I. Barometerstand 708, Temperatur 16°, angewandt 10 *cc* der Lösung, gefundenes Gasvolumen: nach 10 Minuten 31 *cc*, nach 15 Minuten 36 *cc*, nach 25 Minuten 42 *cc*, nach 35 Minuten 46 *cc*, nach 50 Minuten 50 *cc*, nach 60 Minuten 53 *cc* Gas.

Versuch II. Angewandt 10 *cc* $^1/_{10}$-normale kohlensaure Natronlösung; entwickeltes Gasvolumen: nach 10 Minuten 28 *cc*, nach 15 Minuten 34 *cc*, nach 20 Minuten 36 *cc*, nach 30 Minuten 38 *cc*, nach 40 Minuten 40 *cc*, nach 50 Minuten 41,5 *cc*, nach 60 Minuten 43 *cc*, nach 1 Tage 71 *cc* Gas.

Versuch III. Angewandt 5 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Lösung, gefundenes Gasvolumen: nach 5 Minuten 14 *cc*, nach 15 Minuten 20 *cc*, nach 30 Minuten 24 *cc*, nach 45 Minuten 27,5 *cc*, nach 60 Minuten 31 *cc*, nach 90 Minuten 39,5 *cc*, nach 2 Stunden 44 *cc*, nach 4 Stunden 52,5 *cc*, nach 6 Stunden 60 *cc* Gas.

Aehnlich verhalten sich die Bicarbonate, nur dass die Reaction noch langsamer erfolgt, wie aus folgendem, mit $^1/_5$-normalem doppeltkohlensaurem Natron gemachten Versuche hervorgeht.

Versuch IV. Angewendet: 10 *cc* der $^1/_5$-normalen Bicarbonatlösung, gefundenes Gasvolumen: nach 10 Minuten 6 *cc*, nach 20 Minuten

---

[1]) Chem. Centralbl. **21**, 906.

[2]) In Landolt und Börnstein, phys. chem. Tabellen.

11 *cc*, nach 30 Minuten 15 *cc*, nach 60 Minuten 22 *cc*, nach 2 Stunden 29 *cc*, nach 5 Stunden 45 *cc*, nach einem Tage 65 *cc* Gas.

Während bei Versuch I und II sich theoretisch 44,7 *cc*, bei III 22,35 *cc* Gas entwickeln mussten, wurde im Laufe der Zeit ebenso wie bei Versuch IV eine bedeutend grössere Menge erzeugt und muss diese Gasentwickelung ebenfalls auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch die Carbonate zurückzuführen sein. Ein Versuch, bei welchem ich Wasserstoffsuperoxyd mit kohlensaurer Natronlösung schüttelte und im Laufe von 2 Stunden 35 *cc* Gas erhielt, bestätigte dies vollständig; es scheiterten also hier die Versuche zur Bestimmung der kohlensauren Alkalien ebenfalls an der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes.

Da auf Grund dieser Beobachtungen bei der Bestimmung von Normallaugen die eventuelle Gegenwart von geringen Mengen kohlensauren Alkalis sehr störend wirken konnte, so stellte ich mit ganz geringen Mengen Versuche an. Ich fand, dass beim Schütteln von 50 *mg* kohlensaurem Alkali, in 50 *cc* Wasser gelöst, mit Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd, wenn auch erst nach einigen Minuten, eine langsame Gasentwickelung stattfand; bei Anwendung von noch weniger kohlensaurem Alkali fing die Gasentwicklung erst nach längerer Zeit, bei 10 *mg* nach etwa 10 Minuten an. Ich bestimmte nun 20 *cc* einer $^1/_{10}$-normalen Natronlauge, die ich mit 10 *mg* kohlensaurem Natron versetzt hatte, nach der von mir angegebenen Methode. Es konnte das Ende der Reaction vollkommen deutlich beobachtet werden und erhielt ich 22,33 *cc* Sauerstoff auf 0° und 760 *mm* Barometerstand reducirt, was 79,889 *mg* Aetznatron entspricht; die theoretische Menge beträgt 79,91 *mg*, Differenz also 0,021 *mg* Natronhydrat oder 99,975 gefundene Procente. Man sieht aus diesen Versuchen, dass sehr kleine Mengen kohlensaures Alkali bei der Bestimmung von Aetzalkalien nicht einwirken, grössere Mengen beeinflussen jedoch die Gasentwickelung und würden zu ungenauen Resultaten Veranlassung geben.

Aehnlich wie die kohlensauren Alkalien verhalten sich die Carbonate der alkalischen Erden. Gibt man dieselbe mit Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so entwickelt sich zuerst gar nichts, erst nach längerer Zeit fängt die Gasentwickelung allmählich an und schreitet langsam fort.

Halte ich nun einen Rückblick auf den zweiten Theil meiner Arbeit, so geht aus den Versuchen deutlich die Genauigkeit und Einfachheit der

Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung der Aetzalkalien und Hydrate der alkalischen Erden hervor. Dieselbe wird mit Hülfe eines einfachen gasvolumetrischen Apparates, den sich Jeder selbst im Laboratorium leicht aus zwei Büretten darstellen kann[1]), ausgeführt.

Obwohl nun diese gasvolumetrische Alkalimetrie die von Gay-Lussac und Mohr begründete maassanalytische keineswegs in allen Fällen ersetzen wird, da es nicht möglich ist, auf diese Weise Ammoniak und die kohlensauren Alkalien zu bestimmen, so bietet dieselbe doch hinsichtlich der Bestimmung von Kali- und Natronlauge, Baryt- und Kalkwasser, gegenüber der titrimetrischen wesentliche Vortheile. Von diesen sei besonders hervorgehoben, dass man ohne jede Normallösung arbeitet, wodurch das zeitraubende und lästige Einstellen derselben vollständig erspart wird. Ohne Indicatoren und ohne Wage ist man im Stande, genaue Resultate zu erzielen, auch wird das in der Maassanalyse so langwierige und mit der grössten Vorsicht auszuführende Abwarten der Endreaction auf ein Minimum reducirt und ist in der Gasometrie ein Ueberstürzen der Analyse wie beim Titriren vollständig unmöglich.

Nachdem nun von A. Baumann[2]) vor einiger Zeit die gasvolumetrische Acidimetrie begründet wurde, so ist es jetzt möglich, die maassanalytische Bestimmung der Säuren und Aetzalkalien durch gasvolumetrische zu ersetzen, und dürften diesen die oben erwähnten Vorzüge eine häufige Anwendung in der Praxis sichern.

III.

a. Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

Schon in der Einleitung wurde ein kleiner Ueberblick über die gasometrischen Bestimmungen des Wasserstoffsuperoxydes gegeben und sei hier nur nochmals auf die von Lunge angegebene und von Vanino[3]) ausgearbeitete Methode, welche auf Anwendung des übermangansauren Kalis in schwefelsaurer Lösung beruht, als wohl die genaueste und einfachste zurückgewiesen. Ebenso sind aber zur quantitativen Analyse des

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, Heft 11.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, Heft 9.
[3]) Vanino, Gasvolum. Bestimmungen. Dissertation.

Wasserstoffsuperoxydes verschiedene maassanalytische Bestimmungen vorgeschlagen [1]) und in Anwendung gekommen.

Am gebräuchlichsten ist wohl die von Schöne [2]) und Aschhoff näher bearbeitete Methode, das Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung mit übermangansaurem Kali oder auch mit chromsaurem Kali zu titriren, während von anderer Seite empfohlen wird, dasselbe in saurer Lösung mit Jodkalium zu versetzen und das abgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron zu bestimmen.

Obgleich man nun das Wasserstoffsuperoxyd auf verschiedene Weise sowohl titrimetrisch, wie gasvolumetrisch vollständig genau analysiren kann, versuchte ich doch, um die praktische Verwerthung der Reduction alkalischer Ferridcyankalium-Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd in der Gasometrie zu vervollständigen, auf Grund dieser Reaction dasselbe zu bestimmen.

Aus der Formel:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2KOH + H_2O_2 = K_8Fe_2Cy_{12} + 2H_2O + {}_2O$$

geht hervor, dass ebenso wie vom Ferridcyankalium und Alkali, auch vom Wasserstoffsuperoxyd eine genau bestimmte Menge verwandt wird, dass also bei überschüssigem rothem Blutlaugensalz und Aetzalkali die Menge des sich entwickelnden Sauerstoffs von der Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds abhängig ist.

Da nach obiger Formel ein Molecül Wasserstoffsuperoxyd mit alkalischer Kaliumeisencyanidlösung 2 Atome Sauerstoff entwickelt, so entsprechen 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff 33,92 *mg* Wasserstoffsuperoxyd, ein Cubikcentimeter demnach = 1,5186 *mg* Wasserstoffsuperoxyd.

Zu meinen Versuchen benutzte ich eine ziemlich verdünnte Lösung, welche ich vorher mit übermangansaurem Kali titrirte. 15 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung verbrauchten 17,4 *cc* einer Chamäleonlösung, von welcher 1 *cc* in saurer Lösung 0,7920 *mg* Sauerstoff abgab. Da nun mit Wasserstoffsuperoxyd das übermangansaure Kalium in saurer Lösung gerade die doppelte Menge Sauerstoff entwickelt, so entsprach in diesem Falle 1 *cc* derselben 1,584 *mg* und 17,4 *cc* 27,5616 *mg* Sauerstoff. Da nun 31,92 *mg* Sauerstoff 33,92 *mg* und 1 *mg* Sauerstoff 1,0626 *mg* Wasserstoffsuperoxyd entsprechen, so sind 27,5616 *mg* Sauerstoff = 29,2869 *mg* Wasserstoffsuperoxyd oder 1 *cc* der Lösung entspricht 1,9525 *mg*. Die

---

[1]) Fresenius, Quant. Anal. VI. Aufl., B. II, p. 585.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chem. **18**, 133.

Lösung war demnach eine 0,19525procentige. Ein nach dem Vanino'schen Verfahren auf gasvolumetrische Weise angestellter Controlversuch ergab fast genau dasselbe Resultat.

Bei der Ausführung des Verfahrens gibt man entweder das Ferridcyankalium mit der Wasserstoffsuperoxyd- oder der Aetzalkali-Lösung zusammen und dann die Kalilauge, respective das Wasserstoffsuperoxyd, in das innere Gläschen des Entwickelungsgefässes und schüttelt nach Ausgleich der Temperatur; man erhält beidemal dieselben Resultate.

Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd.

Versuch	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur 0° C.	Tension	Angewandte *cc* Wasserstoffsuperoxyd	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° C. u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht Wasserstoffsuperoxyd *mg*	Theoret. Menge Wasserstoffsuperoxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Wasserstoffsuperoxyd	Angewandte % Wasserstoffsuperoxyd
1	718	17	14	10	14,8	12,90	19,469	19,525	0,056	0,19469	0,19525
2	„	„	„	„	14,7	12,82	19,590		0,065	0,19590	
3	„	„	„	15	22,1	19,27	29,264	29,287	0,023	0,19508	
4	„	„	„	„	22,1	19,27	29,264		0,023	0,19508	
5	„	„	„	20	29,5	25,73	39,063	39,05	0,013	0,1953	
6	„	„	„	„	29,5	25,73	39,063		0,013	0,1953	
7	„	„	„	25	37,0	32,10	48,752	48,81	0,06	0,1950	
8	„	„	„	„	37,1	32,19	48,88		0,07	0,19552	
9	„	„	„	30	44,27	38,60	58,618	58,576	0,042	0,19539	
10	„	„	„	„	44,27	38 60	58,618		0,042	0,19539	
11	„	18	15	50	73,9	64,13	97,39	97,63	0,24	0,19478	
12	„	„	„	„	74,0	64,22	97,52		0,11	0,19504	

Aus diesen Ergebnissen ersieht man, dass diese Wasserstoffsuperoxydbestimmung anderen Methoden absolut nicht nachsteht; sie hat dieselben Vorzüge wie die gasvolumetrische Bestimmung mit übermangansaurem Kali und wie diese vor den maassanalytischen Methoden besonders den Vortheil, dass man ohne Normallösungen arbeiten kann, was wegen der langwierigen Titerstellung und leichten Zersetzlichkeit der übermangansauren Kalilösung von grosser Annehmlichkeit sein dürfte.

b. Bestimmung des Baryumsuperoxydes.

Das in den Handel kommende Baryumsuperoxyd ist nie absolut rein, sondern enthält immer grössere oder kleinere Mengen Baryumoxyd

und kohlensaures Baryum; man bestimmte nun bisher den Gehalt an Superoxyd durch Titriren der schwach salzsauren Lösung mit Kaliumpermanganat oder nach neuerer Vorschrift von Kassner[1]), indem man das Baryumsuperoxyd mit Wasser anreibt, mit Ferridcyankalium versetzt und erwärmt; das Kaliumeisencyanid wird durch Baryumsuperoxyd zu Kaliumeisencyanür reducirt und dieses letztere wird dann mit Kaliumpermanganat bestimmt. Diese Bestimmung leidet an dem Uebelstande, dass die Einwirkung des Barymsuperoxydes auf rothes Blutlaugensalz nur sehr langsam erfolgt und auch dann nur vollständig, wenn ersteres durch Anreiben im Mörser sehr fein vertheilt wird; ferner ist beim Titriren des gebildeten Ferridcyankaliums mit übermangansaurem Kali durch die Anwesenheit überschüssigen Ferridcyankaliums der Uebergang der grüngelben Farbe in röthlichgelb nur schwer zu erkennen.

Eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung des Baryumsuperoxydes ist bis jetzt nicht bekannt; das Kaliumpermanganat in saurer Lösung kann deshalb nicht angewendet werden, da man gezwungen wäre, die aus dem als Verunreinigung vorhandenen kohlensaurem Baryum frei werdende Kohlensäure durch Kochen zu vertreiben, hierbei aber ein Verlust von Superoxyd nicht zu vermeiden ist. Das Ferridcyankalium eignet sich hierzu besser, da es in alkalischer Lösung angewendet wird. Dasselbe wirkt auf Baryumsuperoxyd folgendermaassen ein:

$$K_6 Fe_2 Cy_{12} + Ba O_2 = K_6 Ba Fe_2 Cy_{12} + O_2.$$

Die Einwirkung ist jedoch nicht sehr energisch, es ist, um dieselbe zu beschleunigen, daher besser, das Baryumsuperoxyd vorher in verdünnter Säure, und zwar am besten Salzsäure, wie auch Thenard, der Entdecker des Wasserstoffsuperoxydes, schon angibt, zu lösen und diese Lösung mit stark alkalischer Ferridcyankalium-Lösung zu versetzen; die Reaction erfolgt dann sehr schnell und exact.

Ich benutzte zu meinen Versuchen Baryumsuperoxyd, welches ich nach den oben angegebenen maassanalytischen Methoden bestimmte; 0,3 *g* desselben in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit Manganosulfat versetzt, brauchten 24,5 *cc* der schon beim Wasserstoffsuperoxyd benutzten Kaliumpermanganatlösung, von der 1 *cc* in saurer Lösung mit Superoxyden 1,584 *mg* Sauerstoff entsprach; 24,5 *cc* demnach = 38,808 *mg* Sauerstoff. 2 Atome Sauerstoff zeigen ein Molecül Baryumsuperoxyd, 31,92 Gewichtstheile Sauerstoff, 168,78 Gewichtstheile und 38,808 *mg* dem-

[1]) Chem. Centralbl. 1890.

nach 205,17789 *mg* Baryumsuperoxyd an; diese waren in 300 *mg* Substanz enthalten, das angewandte Baryumsuperoxyd war also 68,3926 procentig. Controlversuche, nach der oben angegebenen Weise mit Ferridcyankalium ausgeführt, ergaben fast dieselben Resultate.

Zur Berechnung des Coëfficienten entsprechen nach der Formel 2 Atome Sauerstoff einem Molecül, oder 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff 168,78 *mg* Baryumsuperoxyd.

1 *cc* Sauerstoff ist demnach = 7,556 *mg* Baryumsuperoxyd.

Zur Ausführung des Verfahrens löst man das Baryumsuperoxyd in 15—20 *cc* Wasser mit Hülfe von 2—3 *cc* verdünnter Salzsäure auf und gibt diese Lösung in das innere Gläschen des Entwicklungsgefässes, während man in das Entwicklungsgefäss selbst ziemlich concentrirte, mit starker Kalilauge versetzte Ferridcyankalium-Lösung gibt. Auch kann man die Baryumsuperoxydlösung mit rothem Blutlaugensalz versetzen und die Kalilauge in das innere Gläschen geben; die Resultate bleiben dieselben, doch ist es nicht empfehlenswerth, die Baryumsuperoxydlösung direct der Kalilauge hinzuzufügen, da das hierdurch ausgeschiedene Baryumoxyd theilweise wieder in Superoxyd übergeht und dieses nicht so leicht auf Ferridcyankalium einwirkt.

Versuche mit käuflichem Baryumsuperoxyd.

Versuche	Angewandte Menge käuflich. Baryumsuperoxyd *g*	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur 0° C.	Tension	Gefundene *cc* Sauerstoff	Reducirte *cc* Sauerstoff	Entspricht *mg* Baryumsuperoxyd	Maassanalytisch gefundene Menge Baryumsuperoxyd *mg*		Differenz *mg*	Gasometrisch gefundene %	Maassanalytisch gefundene % Baryumsuperoxyd	
1	0,1	717	17	14	10,4	9,06	68,457	68,392		0,065	68,457		
2	„	713	16,4	„	10,4	9,02	68,155			0,237	68,155		
3	0,2	712	15,8	„	20,9	18,15	137,14	136,785		0,355	68,57		
4	„	„	„	„	20,8	18,06	136,46			0,34	68,23		
5	0,3	„	„	„	31,4	27,26	206,07	205,178		0,89	68,69		
6	„	„	„	„	31,2	27,09	204,79			0,388	68,27		
7	„	„	„	„	31,3	27,18	205,47			0,308	68,49		68,39
8	0,4	„	16,2	„	41,6	36,07	272,55	273,57		1,02	68,14		
9	„	„	„	„	41,6	36,07	272,55			1,02	68,14		
10	0,5	„	„	„	52,2	45,26	341,984	341,963		0,021	68,40		
11	„	„	„	„	52,0	45,08	340,625			1,338	68,13		
12	„	„	„	„	52,1	45,17	341,305			0,658	68,26		

Vorstehende Zahlen zeigen im Verein mit der Beschreibung des Verfahrens die Einfachheit und Genauigkeit dieser Versuche, und kommen auch bei Anwendung dieser Methode die schon beim Wasserstoffsuperoxyd angegebenen Vorzüge in vollem Maasse zur Geltung.

IV. Gasvolumetrische Bestimmungen von Traubenzucker, arseniger Säure und Antimonoxyd.

Nachdem es so gelungen war, das »Ferridcyankalium, die Aetzalkalien und Hydrate der alkalischen Erden, sowie Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd« auf gasvolumetrische Weise zu bestimmen, schien die praktische Verwerthung der auf der reducirenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf alkalische Ferridcyankalium-Lösung beruhenden Reaction erschöpft. Es eröffnet sich jedoch die Aussicht, durch Differenzbestimmung eine Anzahl Körper bestimmen zu können, die mit rothem Blutlaugensalz einen chemischen Process eingehen. Lasse ich auf einen solchen Körper eine bekannte Menge überschüssiges Ferridcyankalium wirken und bestimme das nicht zur Reaction gebrauchte rothe Blutlaugensalz gasometrisch, so erhalte ich durch Differenz die Quantität des verbrauchten Kaliumeisencyanids und kann dann leicht die Menge der angewandten Substanz ermitteln. Bei diesen Bestimmungen kann es sich um Körper handeln, die entweder mit Ferridcyankalium einen Niederschlag geben, wie Eisen, Silber, Kupfer, Wismuth, Kobalt, Mangan etc., oder um solche, welche durch dasselbe höher oxydirt werden, wie arsenige Säure, Zinnchlorür, Antimonoxyd etc. Bei den ersteren tritt nun der Uebelstand ein, dass die in Frage kommenden Metalle ein ziemlich hohes Atomgewicht haben, der entsprechende Coëfficient also auch ein entsprechend grosser sein muss, wodurch die Genauigkeit der Bestimmungen sehr beeinträchtigt würde. Anders verhält es sich mit den durch Ferridcyankalium oxydirbaren Körpern, da hier der Coëfficient nicht nach dem Ferridcyankalium, sondern nach dem zur Oxydation nothwendigen Sauerstoff bestimmt wird. Da nun das Ferridcyankalium auf sehr viele Körper oxydirend wirkt, so sollte man annehmen, dass auch die Zahl der durch dasselbe gasvolumetrisch zu bestimmenden Verbindungen eine sehr grosse sein würde. Dies ist aber nicht im gleichen Maasse der Fall, da hier ein Hinderniss eintritt, auf welches man bei vielen gasvolumetrischen Arbeiten stösst. Es tritt

nämlich bei vielen Körpern nach dem eigentlichen chemischen Process eine weitere allmähliche Gasentwicklung auf, welche wohl darauf zurückzuführen ist, dass der gebildete Körper auf überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd weiter zersetzend einwirkt, und würden hierdurch die Resultate sehr beeinträchtigt werden.

An diesem nicht zu beseitigenden Uebelstande scheiterten manche Versuche zur Bestimmung oxydirbarer Körper, wie Zinnchlorür, phosphorige Säure etc. mit Ferridcyankalium.

Zu all den nachfolgenden Analysen musste ich entweder zu jedem Versuch eine gewisse Menge Ferridcyankalium abwiegen, oder ich musste eine Lösung von bestimmtem Gehalt verwenden. Da nun letzteres bedeutende Erleichterungen gewährt, so stellte ich Versuche über die Haltbarkeit einer solchen an. Prof. Eder[1]) veröffentlichte vor einigen Jahren eine grössere Arbeit über die Zersetzung einer Lösung rothen Blutlaugensalzes am Licht, in welcher er nachwies, dass dieselbe, dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich langsam in gelbes Blutlaugensalz, Blausäure und einen unlöslichen blauen Niederschlag, den er für Berlinerblau hält, zersetze; ferner fand er aber, dass eine Lösung rothen Blutlaugensalzes im gelben Glase aufbewahrt, sich sehr lange Zeit unverändert halte. Dieses Verhalten konnte auch ich beobachten, da eine Kaliumeisencyanidlösung nach viermonatlichem Aufbewahren im gelben Glase nur ganz unbedeutende Veränderungen zeigte. Es stand nun der Anwendbarkeit einer solchen Lösung nichts mehr im Wege, um so weniger, als man den Gehalt derselben, wie im ersten Theile dieser Arbeit beschrieben, in wenigen Minuten gasvolumetrisch bestimmen kann. Ich ging nun dazu über, das Verhalten des Ferridcyankaliums gegen Traubenzucker näher festzustellen.

a. Das Verhalten des Traubenzuckers gegen alkalische Ferridcyankaliumlösung.

Die Einwirkung alkalischer Ferridcyankaliumlösung auf Traubenzucker ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Schon Gentele[2]) berichtete hierüber ausführlicher und gründete hierauf eine Traubenzucker-Bestimmung, indem er eine Zuckerlösung auf 60—80° erwärmte und mit Kaliumeisencyanid titrirte bei Gegenwart genügender

---

[1]) Monatshefte der Chemie. 1885, 6. S. 495.
[2]) Dingler's polyt. Journ. 1859, No. 698.

Mengen Aetzalkali. Von Stahlschmidt[1]) wurde dies Verfahren modificirt, indem er statt Aetzalkali Barythydrat anwandte, indem dieses beim Erwärmen nicht so zersetzend auf den Zucker einwirke. Beide Methoden wurden jedoch von Mohr[2]) nach eingehenden Prüfungen verworfen, weil erstens der Farbenübergang von rothem Blutlaugensalz in gelbes in verdünnter Lösung nur schlecht erkennbar, zweitens aber hauptsächlich, weil die Resultate der Untersuchungen nicht genau übereinstimmten. Bei der quantitativen Analyse des Traubenzuckers ist man immer auf grosse Schwierigkeiten gestossen, da dieselben bei verschiedenen Concentrationsgraden und Temperaturen ganz verschiedene Resultate liefern. Von allen analytischen Methoden ist diejenige mit Fehling'scher Kupferlösung wohl die beste und gibt, nachdem sie von Soxhlet[3]) genaueren Prüfungen und Verbesserungen unterzogen, recht gute Resultate; doch sind dieselben von vielen Vorbedingungen abhängig und ist die Ausführung der Analyse im ganzen recht umständlich.

Da, wie schon von Gentele vorgeschrieben, bei der Einwirkung alkalischer Ferridcyankalium-Lösung auf Traubenzucker ein Erwärmen der Lösung erforderlich ist, so musste ich erst die Beständigkeit einer alkalischen rothen Blutlaugensalzlösung beim Erwärmen prüfen. Ich benutzte hierzu eine Lösung, von welcher 30 *cc* genau 59,45 *cc* Sauerstoff bei 0° und 760 *mm* Barometerstand entwickelten, versetzte dieselbe mit Kalilauge, erwärmte und erhielt folgende Resultate:

Versuch I. 30 *cc* der Lösung wurden mit 10 *cc* Kalilauge versetzt und 15 Minuten bei 0° C. erwärmt, dieselben entwickelten nach dem Erkalten mit Wasserstoffsuperoxyd 59,12 *cc* Sauerstoff bei 0° und 760 Druck, während dieselben vor dem Erwärmen 59,45 entwickelten.

Versuch II. 30 *cc* der Lösung wurden mit 10 *cc* Kalilauge 10 Minuten lang im Wasserbade gekocht; nach dem Erkalten erhielt ich 59,04 *cc* Gas auf 0° und 760 Druck reducirt, während 30 *cc* der Lösung vor dem Erwärmen 59,45 *cc* entwickelten.

Versuch III. 30 *cc* der Lösung wurden mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, dann 10 Minuten im Wasserbade gekocht; nach dem Erkalten erhielt ich 58,57 *cc* Gas (auf 0° und 769 *mm* reducirt.)

---

[1]) B. I. 141.
[2]) Journal f. prakt. Chemie (2) Band 21.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass eine Ferridcyankalium-Lösung selbst beim Erwärmen mit Kalilauge keine grossen Differenzen zeigt. Die Veränderungen sind wohl nur auf die reducirende Wirkung kleiner Mengen organischer Substanzen, wie sie selbst im destillirten Wasser vorkommen, zurückzuführen; es geht dies deutlich aus den beiden letzten Versuchen hervor, bei denen die Lösungen gleichmässig behandelt, die eine nur vor dem Erwärmen noch verdünnt worden war.

Nachdem so auch dieser Punkt klar gestellt war, versuchte ich das Verhalten des Traubenzuckers bei den verschiedenen Temperaturen dem Ferridcyankalium gegenüber festzustellen, indem sowohl die Glykose, wie auch die rothe Blutlaugensalzlösung in genau bestimmten Concentrationen angewendet wurden. Ich benutze chemisch reinen nach Soxhlet dargestellten, wasserfreien Traubenzucker in 1 procentiger Lösung; ferner eine Ferridcyankalium-Lösung, wie schon bei der Bestimmung desselben angewandt, von der 1 *cc* gerade 1 *cc* Sauerstoff und eine doppelt so starke, von der 1 *cc* 2 *cc* Sauerstoff bei 0° und 769 *mm* Barometerstand entwickelten.

Die Zuckerlösung wurde mit der überschüssigen Ferridcyankalium-Lösung und etwa 10 *cc* einer $7^1/_2$ procentigen Kalilauge im Wasserbade unter Benutzung eines Thermoregulators zur genauen Innehaltung der Temperatur erwärmt und nach dem Erkalten noch mit 10 *cc* concentrirter Kalilauge versetzt, welche den Zweck hatte, eine bei Gegenwart von zu wenig Alkali leicht eintretende nachträgliche Entwickelung von Sauerstoff zu vermeiden. Diese Mischung befand sich im äusseren Theil des Entwicklungsgefässes, während das Wasserstoffsuperoxyd, wie gewöhnlich, in das innere kleine Gläschen gegeben wurde. Damit durch die Einwirkung der Wärme auf die alkalische Ferridcyankaliumlösung keine Fehler entstehen konnten, erhitzte ich bei den verschiedenen Temperaturen die alkalische Lösung vorher genau wie bei den Zucker-Untersuchungen und bestimmte dann die Sauerstoffabgabe der Lösung.

Mit diesen Vorsichtsmaassregeln glaubte ich alle Vorbedingungen zur Erhaltung genauer Resultate erfüllt zu haben und ging nun zu den eigentlichen Versuchen über.

Die Berechnung des zur Oxydation des Traubenzuckers gebrauchten Sauerstoffs ist im Ganzen eine ziemlich einfache. Ich hatte z. B. gefunden, dass 25 *cc* der stärkeren rothen Blutlaugensalzlösung nach 30 Minuten langem Erwärmen mit verdünnter Kalilauge bei 60° C. 49,60 *cc* Sauerstoff (auf 0° C. und 760 *mm* Druck reducirt) entwickelten.

Versuche mit 1procentiger Zuckerlösung.

Versuche	Angewandte Menge Traubenzucker *g*	Wurde erwärmt bei Temp. °C.	Minuten.	Angewandte Menge Ferridcyan-kaliumlösung *cc*	Zur Oxydation gebrauchte *cc* Sauerstoff	Entsprechen *mg* Sauerstoff	Zur Oxydation von 179,6 Theilen Glykose gebrauchte Theile Sauerstoff	Auf ein Molecül Zucker gebrauchte Atome Sauerstoff
a. Mit Ferridcyankaliumlösung. 1 *cc* entwickelt 1 *cc* O.								
1	0,1	50	30	50	10,04	14,35	25,77	1,615
2	„	„	90	„	18,68	26,69	47,94	3,004
3	„	60	15	„	14,48	20,22	36,22	2,269
4	„	„	„	„	14,96	21,38	38,40	2,406
5	„	„	30	„	17,95	25,65	46,07	2,887
6	„	„	„	„	18,12	25,89	46,51	2,914
7	„	70	15	„	17,25	24,65	44,27	2,774
8	„	„	30	„	18,25	26,08	46,84	2,935
9	„	„	„	„	18,36	26,24	47,12	2,952
10	„	„	„	„	18,50	26,44	47,48	2,968
b. Mit stärkerer Ferridcyankaliumlösung. 1 *cc* entwickelt 2 *cc* O.								
11	0,1	60	30	25	18,44	26,35	47,30	2,964
12	„	„	„	„	18,40	26,29	47,22	2,959
13	„	70	15	„	18,65	26,65	47,87	2,9994
14	„	„	„	„	18,44	26,35	47,30	2,964
15	„	„	„	„	18,61	26,57	47,72	2,99
16	„	„	30	„	18,96	27,10	48,57	3,043
17	„	„	„	„	19,00	27,15	48,76	3,055
18	„	„	„	„	19,14	27,35	49,12	3,077
19	„	90	15	„	19,06	27,24	48,92	3,065
20	„	„	„	„	19,23	27,48	49,35	3,092
21	„	„	„	„	19,23	27,48	49,35	3,092
22	„	100	10	30	19,24	27,49	49 37	3,092
23	„	„	„	„	19,25	27,51	49,40	3,095
24	„	„	„	„	19,33	27,62	49,60	3,108
25	„	„	„	„	19,57	27,97	50,23	3,147
26	„	„	„	50	21,08	30,12	54,09	3,389
27	„	„	„	„	21,17	30,25	54,33	3,405
28	„	„	„	„	21,70	31,00	55,67	3,488
29	„	„	„	„	22,93	31,76	57,04	3,574
30	0,2	„	„	60	39,86	56,99	51,18	3,207
31	„	„	„	„	39,88	56,99	51,18	3,207
32	0,075	„	„	30	17,19	24,57	58,83	3,686
33	„	„	„	„	17,35	24,80	59,39	3,721
34	„	„	„	„	17,34	27,78	59,37	3,720
35	0,05	„	„	„	12,94	18,49	66,42	4,162
36	„	„	„	„	12,37	17,28	62,06	3,888
37	„	„	„	„	12,68	18,12	65,08	4,078

Beim Versuch II z. B. erhielt ich nun, nachdem ich 0,1 Glykose bei 60° C. 30 Minuten lang erwärmt hatte, nach dem Erkalten und Hinzugeben von 10 *cc* concentrirter Kalilauge beim Schütteln 13,32 *cc* (reducirt) Sauerstoff. Diese 12,72 *cc* hatte ich von 49,60 abzuziehen, es restirten 36,88 *cc*. Da jedoch die Hälfte des Sauerstoffs vom Wasserstoffsuperoxyd stammt, so war auch nur die Hälfte von 36,88 = 18,44 *cc* Sauerstoff zur Oxydation des Zuckers verwandt.

Durch Multiplication mit 1,42908 = 26,35 erhielt ich dieselben in *mg*. Da nun 1 Molecül Zucker = 176,6 Gewichtstheile ist, so wurden nach der Gleichung: 100 : 26,25 = 176,6 : 47,30 Gewichtstheile Sauerstoff auf 176,6 Gewichtstheile, oder 2,964 Atome Sauerstoff zur Oxydation von 1 Molecül Zucker gebraucht.

Von ungefähr 200 Versuchen, welche ich mit Traubenzuckerlösung machte, habe ich hier einige mitgetheilt; es wird durch dieselben deutlich das Reductionsvermögen des Zuckers charakterisirt und kann ich das Resultat dieser Untersuchungen dahin zusammenfassen:

I. Das Reductionsvermögen des Traubenzuckers für alkalische Ferridcyankalium-Lösung nimmt mit steigender Temperatur beständig zu.

II. Je grösser der Ueberschuss des Ferridcyankaliums, desto mehr von demselben wird reducirt.

III. Bei Anwendung von concentrirter Ferridcyankalium-Lösung ist das Reductionsverhältniss des Traubenzuckers zu derselben grösser, als bei verdünnter.

Bei diesen Schlussfolgerungen kam ich demnach zu ganz ähnlichen Resultaten, wie Soxhlet[1]) bei der Einwirkung von Kupferlösung auf Glykose erhielt; in Bezug auf den zweiten und letzten Punkt verhält sich der Traubenzucker einer alkalischen Lösung rothen Blutlaugensalzes gegenüber wie zu alkalischer Kupferlösung; was den ersten Punkt betrifft, so wurden analoge Versuche mit alkalischer Kupferlösung nicht gemacht.

Soxhlet fasst das Ergebniss seiner Untersuchungen dahin zusammen: »Das Reductionsverhältniss zwischen Kupfer und Zucker ist kein constantes, sondern eln variables, abhängig von der Concentration der aufeinander wirkenden Lösungen und von der Menge des in der Lösung

[1]) Soxhlet, Journal f. pr. Chem. II, B. 21.

befindlichen Kupfers, und zwar ist das Reductionsvermögen desto grösser, je grösser der Kupferüberschuss ist.«

Ueber das Product der Oxydation des Traubenzuckers ist schon viel geschrieben worden, und gehen die Ansichten hierüber weit auseinander. Dies ist aber, wenn man diese Versuche betrachtet, sehr erklärlich, da die absorbirten Sauerstoffmengen für 1 Molecül Zucker ganz bedeutend divergiren; sie schwanken für 179,6 Gewichtstheile Glykose zwischen 26 und 66 Gewichtstheilen Sauerstoff; also für 1 Molecül Traubenzucker zwischen 1,61 und 4,16 Atome Sauerstoff.

Bei den Versuchen No. 3 und 13 sind fast genau 3 Atome gebraucht worden, es könnte also hier eventuell der Punkt liegen, wo der Zucker in Zuckersäure übergeführt ist, um dann bei steigender Temperatur weiter oxydirt zu werden.

Die einzelnen Versuche bei derselben genau innegehaltenen Temperatur und derselben Concentration der rothen Blutlaugensalzlösung sind nicht genau übereinstimmend, wie auch schon Mohr bei den Titrirversuchen mit Ferridcyankalium gefunden hat, es kommen Differenzen, auf Zucker berechnet, von $1—1^1/_2$ % vor, es ist daher nicht möglich, auf Grund obiger Resultate eine gasvolumetrische Zuckerbestimmung zu gründen, welche wissenschaftlichen Ansprüchen genügen könnte; zu weniger genauen technischen Bestimmungen liesse sich jedoch leicht eine Methode von ausreichender Genauigkeit aufstellen.

b. Gasvolumetrische Bestimmung des Arsentrioxyds ohne Normallösungen und Indicatoren.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wandte ich mich der gasvolumetrischen Bestimmung des Arsentrioxydes zu. Gewichtsanalytisch wird dasselbe entweder nach Oxydation zu Arsenpentoxyd als arsensaure Ammoniak-Magnesia, oder durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung als Arsentrisulfid bestimmt, doch ist hier die völlige Entfernung eventuell mitgefallenen Schwefels sehr umständlich und zeitraubend. Maassanalytisch benutzt man Jodlösung zum Titriren desselben; eine gasvolumetrische Bestimmung der arsenigen Säure ist bisher nicht bekannt. Um eine solche zu finden, benutzte ich ebenfalls alkalische Ferridcyankalium-Lösung; diese wirkt schon in der Kälte auf Arsentrioxyd ein, es zu Arsenpentoxyd oxydirend:

$$2\,K_6Fe_2Cy_{12} + 4\,KHO + As_2O_3 = 2\,K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,H_2O + As_2O_5.$$

Das Princip dieser Bestimmung ist wie beim Traubenzucker, indem man die arsenige Säure bei Gegenwart von Aetzalkali mit einer bekannten Menge überschüssigen Ferridcyankaliums behandelt. Nachdem das nicht reducirte rothe Blutlaugensalz gasvolumetrisch bestimmt ist, erhält man durch Differenz die Menge des zur Oxydation gebrauchten Kaliumeisencyanids, respective Sauerstoffs. Aus der gefundenen Zahl wird das Arsentrioxyd berechnet.

Ein Molecül arsenige Säure braucht zur Oxydation 2 Atome Sauerstoff; 197,68 *mg* demnach 31,96 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff oder 1 *cc* Sauerstoff = 8,85026 *mg* Arsentrioxyd.

Man benutzt der Einfachheit wegen am besten zu diesen Versuchen eine Lösung rothen Blutlaugensalzes, von der man die Sauerstoffmenge, welche sie mit Wasserstoffsuperoxyd und Aetzalkali entwickelt, kennt; wie dieselbe auch schon zur Bestimmung des Ferridcyankaliums und des Traubenzuckers angewendet wurde. Das käufliche Ferridcyankalium ist meistens nicht ganz rein, und wäre es daher umständlich, eine Normallösung darzustellen. Man wiegt z. B. 59,0—60,0 *g* Substanz auf der Handwage ab, löst in einem Liter Wasser auf und bestimmt gasometrisch die Cubikcentimeter Sauerstoff, welche dieselbe mit Wasserstoffsuperoxyd und Aetzalkali entwickelt; von 1 *cc* der Lösung erhält man dann ungefähr 2 *cc* Sauerstoff. Es ist ferner zu empfehlen, bei allen Versuchen für eine genügende Menge concentrirter Kalilauge zu sorgen, um eine nachträgliche Entwicklung von Sauerstoff zu vermeiden. Die Ausführung des Verfahrens, sowie die Berechnung, geht aus folgender Beschreibung hervor.

Beim Versuch I zum Beispiel gab ich zu der zu bestimmenden arsenigen Säure in das Entwicklungsgefäss 15—20 *cc* concentrirte Kalilauge und 45 *cc* einer Ferridcyankaliumlösung, welche mit Wasserstoffsuperoxyd 89,25 *cc* Sauerstoff entwickeln würden: in das innere Gläschen kamen 3—4 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung. Nach Ausgleich der Temperatur wurde geschüttelt und erhielt ich 21,1 *cc* = 21,49 *cc* Sauerstoff bei 0° und 760 *mm* Quecksilberdruck. Ziehe ich diese von 89,25 *cc* ab, so erhalte ich 67,76 *cc* und sind hiervon die Hälfte = 33,88 *cc* zur Oxydation der arsenigen Säure gebraucht. Durch Multiplication mit 8,8502 erhalte ich die Menge des angewandten Arsentrioxyds.

Ich theile hier die Resultate der auf diese Weise gemachten Versuche mit, zu welchen ich 1procentige und $^1/_{10}$procentige Lösungen von reinem Arsentrioxyd benutzte, deren Gehalt ich durch Titriren mit Jodlösung controlirte. Ein Erwärmen ist hier nicht erforderlich, da die Einwirkung des Ferridcyankaliums auf Arsentrioxyd schon in der Kälte sehr rasch erfolgt.

Bestimmung des Arsentrioxyds

unter Anwendung einer Ferridcyankaliumlösung, von der 30 *cc* 59,50 *cc* Sauerstoff bei 0° und 760 *mm* Druck entwickelten.

Versuch	Barometer-Stand auf 0° u. 760 *mm* Druck reducirt	Temperatur 0 C.	Tension	Ferridcyan-kaliumlösung *cc*	Arsentrioxyd-lösung *cc*	Kalilauge conc. *cc*	Gefundene *cc* Sauerstoff	Reducirte *cc* Sauerstoff	Zur Oxydation gebrauchte *cc* Sauerstoff	Entspricht Arsentrioxyd *mg*	Angewandte Menge Arsentrioxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Arsentrioxyd
					1 procentig								
1	730	15,8	13	45	30	20	24,1	21,49	67,76	299,6	300,0	0,4	99,87
2	„	„	„	„	„	„	24,0	21,41	67,84	300,35	300,0	0,35	100,12
3	724	17,0	14	30	20	10	16,4	14,41	45,09	199,5	200,0	0,5	99,75
4	„	„	„	„	„	„	16,4	14,41	45,09	199,5	200,0	0,5	99,75
5	730	17,0	„	15	10	„	8,1	7,18	22,57	99,87	100,0	0,13	99,87
6	„	„	„	„	„	„	8,1	7,18	22,57	99,87	100,0	0,13	99,87
7	„	„	„	„	7,5	„	14,6	12,92	16,83	74,5	75,0	0,5	99,34
8	„	„	„	„	„	„	14,5	12,83	16,92	74,87	75,0	0,13	99,83
9	„	18,0	15	„	5,0	„	21,0	18,51	11,24	49,74	50,0	0,26	99,48
10	„	„	„	„	„	„	20,9	18,42	11,33	50,1	50,0	0,1	100,2
11	„	18,2	„	„	2,5	„	27,4	24,13	5,62	24,87	25,0	0,13	99,48
12	„	„	„	„	„	„	27,4	24,13	5,62	24,87	25,0	0,13	99,48
					$^1/_{10}$ procentig								
13	726	16,4	14	„	20	„	28,6	25,27	4,48	19,83	20,0	0,17	99,15
14	„	„	„	„	10	„	31,15	27,38	2,27	10,04	10,0	0,04	100,4
15	„	„	„	„	„	„	31,15	27,38	2,27	10,04	10,0	0,04	100,4

Tabelle zur gasvolumetrischen

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Arsen-
stande zwischen 700—770 *mm* und bei einer

Werthe von

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12° C.
(Zur Reduction der Baro-

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	3,881	3,864	3,846	3,829	3,811	3,794	3,776	3,758
702	3,892	3,875	3,857	3,840	3,823	3,805	3,787	3,769
704	3,903	3,886	3,868	3,851	3,834	3,816	3,798	3,780
706	3,914	3,897	3,879	3,862	3,845	3,827	3,809	3,791
708	3,925	3,908	3,891	3,873	3,856	3,838	3,820	3,802
710	3,936	3,919	3,902	3,885	3,867	3,849	3,831	3,813
712	3,948	3,931	3,913	3,896	3,878	3,860	3,842	3,824
714	3,959	3,942	3,924	3,907	3,889	3,871	3,853	3,835
716	3,970	3,953	3,935	3,918	3,900	3,882	3,864	3,846
718	3,982	3,964	3,946	3,929	3,911	3,893	3,875	3,857
720	3,993	3,975	3,958	3,940	3,922	3,904	3,886	3,868
722	4,004	3,987	3,969	3,951	3,933	3,915	3,897	3,879
724	4,015	3,998	3,980	3,962	3,944	3,926	3,908	3,890
726	4,026	4,009	3,991	3,973	3,955	3,937	3,019	3,901
728	4,038	4,020	4,002	3,984	3,966	3,948	3,930	3,912
730	4,049	4,031	4,014	3,995	3,977	3,960	3,941	3,923
732	4,060	4,043	4,025	4,007	3,988	3,971	3,952	3,934
734	4,072	4,054	4,036	4,018	3,999	3,982	3,963	3,945
736	4,083	4,065	4,047	4,029	4,011	3,993	3,974	3,956
738	4,094	4,076	4,058	4,040	4,022	4,004	3,985	3,967
740	4,105	4,087	4,069	4,051	4,033	4,015	3,996	3,978
742	4,117	4,098	4,080	4,062	4,044	4,026	4,007	3,989
744	4,128	4,110	4,091	4,073	4,055	4,037	4,018	3,999
746	4,139	4,121	4,103	4,084	4,066	4,048	4,029	4,010
748	4,150	4,132	4,114	4,095	4,077	4,059	4,040	4,021
750	4,161	4,143	4,125	4,107	4,088	4,070	4,051	4,032
752	4,172	4,154	4,136	4,118	4,099	4,081	4,062	4,043
754	4,184	4,166	4,147	4,129	4,110	4,092	4,073	4,054
756	4,195	4,177	4,158	4,140	4,121	4,103	4,084	4,065
758	4,207	4,188	4,169	4,151	4,132	4,114	4,095	4,076
760	4,218	4,199	4,181	4,162	4,143	4,125	4,106	4,087
762	4,229	4,210	4,192	4,173	4,154	4,136	4,117	4,098
764	4,240	4,222	4,203	4,184	4,166	4,147	4,128	4,109
766	4,251	4,233	4,214	4,195	4,177	4,158	4,139	4,120
768	4,263	4,244	4,225	4,207	4,188	4,169	4,150	4,131
770	4,274	4,255	4,236	4,218	4,199	4,180	4,161	4,142

Bestimmung von Arsentrioxyd.

trioxyd in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-
Temperatur zwischen 10—25° C. gemessen wurde.

$$\frac{b - w \,.\, 4{,}4251}{760 \,.\, (1 + 0{,}00366\,t)}.$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug.
meterablesung auf 0° C.)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
3,740	3,722	3,704	3,685	3,666	3,647	3,628	3,609	700
3,751	3,733	3,714	3,696	3,677	3,658	3,639	3,619	702
3,762	3,744	3,725	3,707	3,688	3,669	3,650	3,630	704
3,773	3,754	3,736	3,717	3,699	3,679	3,660	3,641	706
3,784	3,765	3,747	3,728	3,709	3,690	3,671	3,651	708
3,795	3,776	3,758	3,739	3,720	3,701	3,682	3,662	710
3,806	3,787	3,769	3,750	3,731	3,712	3,693	3,673	712
3,817	3,798	3,780	3,767	3,742	3,722	3,703	3,683	714
3,827	3,809	3,790	3,771	3,753	3,733	3,714	8,694	716
3,838	3,820	3,801	3,782	3,764	3,744	3,724	3,705	718
3,849	3,831	3,812	3,793	3,775	3,755	3,735	3,715	720
3,860	3,842	3,823	3,804	3,785	3,766	3,746	3,726	722
3,871	3,853	3,834	3,815	3,796	3,776	3,757	3,737	724
3,882	3,863	3,845	3,826	3,807	3,787	3,767	3,748	726
3,893	3,874	3,856	3,837	3,818	3,798	3,778	3,758	728
3,904	3,885	3,867	3,847	3,829	3,809	3,789	3,769	730
3,915	3,896	3,877	3,858	3,839	3,819	3,800	3,779	732
3,926	3,907	3,888	3,869	3,850	3,830	3,810	3,790	734
3,937	3,918	3,899	3,880	3,860	3,841	3,821	3,801	736
3,948	3,929	3,910	3,890	3,871	3,852	3,831	3,811	738
3,959	3,940	3,921	3,901	3,882	3,862	3,842	3,822	740
3,969	3,950	3,932	3,912	3,893	3,873	3,853	3,833	742
3,980	3,961	3,942	3,923	3,904	3,884	3,864	3,844	744
3,991	3,972	3,953	3,934	3,914	3,894	3,874	3,854	746
4,002	3,983	3,964	3,945	3,925	3,905	3,885	3,865	748
4,013	3,994	3,975	3,955	3,936	3,916	3,896	3,875	750
4,024	4,005	3,986	3,966	3,947	3,927	3,907	3,886	752
4,035	4,016	3,997	3,977	3,957	3,937	3,917	3,897	754
4,046	4,027	4,008	3,988	3,968	3,948	3,928	3,907	756
4,057	4,038	4,018	3,999	3,979	3,959	3,938	3,918	758
4,068	4,048	4,029	4,009	3,990	3,970	3,950	3,929	760
4,079	4,059	4,040	4,020	4,001	3,980	3,960	3,940	762
4,090	4,070	4,051	4,031	4 011	3,991	3,971	3,950	764
4,101	4,081	4,062	4,042	4,022	4,002	3,982	3,961	766
4,112	4,092	4,072	4,053	4,032	4,013	3,992	3,972	768
4,123	4,103	4,083	4,063	4,043	4,023	4,003	3,983	770

Wie aus obigen Zahlen (in der Tabelle auf Seite 49) ersichtlich, ist diese Bestimmung des Arsentrioxydes eben so genau wie die durch Titriren mit Jodlösung; man hat aber auch hier wieder den Vortheil, ohne Normallösung und Indicatoren arbeiten zu können.

Da die Berechnung der arsenigen Säure nach der oben angegebenen Weise ziemlich umständlich ist, habe ich zur Vereinfachung derselben die auf Seite 50 und 51 abgedruckte Tabelle angefertigt. Die einzelnen Zahlen derselben geben diejenigen Mengen Arsentrioxyd an, welche 1 *cc* Sauerstoff, der aus Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, entsprechen. Mit Hülfe der Tabelle berechnet man zuerst den von einer abgemessenen Quantität Ferridcyankalium entwickelten Sauerstoff auf Arsentrioxyd. Ebenso wird der bei der Arsenbestimmung selbst entwickelte Sauerstoff auf Arsentrioxyd berechnet und die zuletzt erhaltene Zahl von der ersteren abgezogen. Die Differenz gibt die gesuchte Menge Arsentrioxyd an. Zum Beispiel habe ich bei Versuch 5 15 *cc* Ferridcyankaliumlösung angewandt, die bei 750 *mm* Druck und 17 ° C. 33,55 *cc* Sauerstoff entwickelten; diese entsprachen, nach der Tabelle mit 3,923 multiplicirt, 131,65 *mg* Arsentrioxyd. Bei der Bestimmung von 0,1 Arsentrioxyd mit ebenfalls 15 *cc* derselben Lösung rothen Blutlaugensalzes erhielt ich 8,1 *cc* Gas, diese sind, ebenfalls mit 3,923 multiplicirt, = 31,776 *mg* As_2O_3. Ziehe ich nun diese Zahl von 131,65 *mg* ab, so erhalte ich die gefundene Menge Arsentrioxyd, 99,87 *mg* = 99,87 % oder 0,13 *mg* weniger, als angewendet wurde. Besitzt man bereits eine Ferridcyankaliumlösung, deren Sauerstoff-Abgabe, auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt, man kennt, so kann man sich natürlich die nochmalige Bestimmung derselben ersparen und braucht nur, um die Cubikcentimeter Sauerstoff auf Arsentrioxyd umzurechnen, die betreffende Zahl mit der Hälfte vom Coëfficienten = 4,4251 *mg* (die andere Hälfte Sauerstoff stammt vom Wasserstoffsuperoxyd und ist natürlich nicht zur Oxydation gebraucht worden) zu multipliciren; von dieser Zahl erhält man dann gleich durch Abziehen der bei der Arsentrioxyd-Bestimmung gefundenen Zahl die Menge der angewandten Substanz.

c. Gasvolumetrische Bestimmung des Antimonoxyds.

Das Antimontrioxyd verhält sich in vielen Verbindungen analog dem Arsentrioxyd und so wird es auch wie dieses von rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung zu Antimonsäure oxydirt. Es braucht ebenso wie das Arsentrioxyd nach der Formel:

$$Sb_2O_3 + 2K_6Fe_2Cy_{12} + 4KHO = Sb_2O_5 + 2K_8Fe_2Cy_{12} + 2H_2O$$

Bestimmung des Antimonoxyds

unter Anwendung einer Ferridcyankaliumlösung, von der 15 *cc* 29,76 *cc* Sauerstoff (bei 0° C. und 760 *mm* Quecksilberdruck) entwickelten, ferner einer Brechweinsteinlösung, die 23,012 *g* desselben im Liter enthielt, also genau einer 1procentigen Antimonoxydlösung entsprach.

Versuch	Barometerstand	Temperatur ° C.	Tension	Brechweinsteinlösung *cc*	Ferridcyankalilösung *cc*	Kalilauge conc. *cc*	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt	Zur Oxydation gebrauchte *cc* Sauertoff	Entspricht *mg* Antimonoxyd	Angewandte Menge Antimonoxyd. *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Antimonoxyd
1	722	16	14	50	45	20	13,4	11,80	77,48	500,084	500,0	0,84	100,01
2	„	„	„	„	„	„	13,5	11,88	77,40	499,513		0,487	99,9
3	„	„	„	30	45	„	48,5	42,56	46,72	299,9	300,0	0,1	99,97
4	„	„	„	„	„	„	48,5	42,56	46,72	299,9		0,1	99,97
5	„	„	„	20	30	„	32,4	28,47	31,05	199,56	200,0	0,44	99,8
6	„	„	„	„	„	„	32,3	28,38	31,14	200,13		0,13	100,06
7	724	18	15	10	15	10	16,3	14,16	15,60	100,09	100,0	0,09	100,09
8	„	„	„	„	„	„	16,3	14,16	15,60	100,09		0,09	100,09
9	„	„	„	7,5	„	„	20,8	18,19	11,57	74,67	75,0	0,33	90,56
10	„	„	„	„	„	„	20,7	18,1	11,66	75,23		0,23	100,3
11	„	„	„	5,0	„	„	25,2	22,04	7,72	49,81	50,0	0,19	99,61
12	„	„	„	„	„	„	25,1	21,95	7,81	50,37		0,37	100,7
13	„	„	„	2,5	„	„	29,6	25,88	3,88	24,968	25,0	0,032	99,9
14	„	„	„	„	„	„	29,6	25,88	3,88	24,968		0,032	99,9
15	„	„	„	2,0	„	„	30,5	26,69	3,07	19,88	20,0	0,12	99,4
16	„	„	„	„	„	„	30,4	26,60	3,15	20,44		0,44	102,2
17	„	„	„	1,0	„	„	32,2	28,20	1,56	10,27	10,0	0,27	102,7
							32,3	28,28	1,48	9,705		0,295	97,05

zur Oxydation zwei Molecüle Ferridcyankalium, respective 2 Atome Sauerstoff. 288,46 *mg* Antimonoxyd entsprechen demnach 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff; 1 *cc* Sauerstoff also 12,91457 *mg* Antimonoxyd. Die Berechnung der angewandten Substanz ist ebenso wie beim Arsen, indem ich die gefundenen und reducirten Cubikcentimeter Sauerstoff von der Menge Sauerstoff abziehe, den die angewandte Ferridcyankaliumlösung mit Wasserstoffsuperoxyd entwickeln würde. Die Hälfte dieser gefundenen Zahl ist zur Oxydation des Antimonoxydes gebraucht und erhalte ich durch Multiplication derselben mit dem Coëfficienten = 12,91457 *mg* die angewandte Menge Antimonoxyd. Will ich das Antimonmetall berechnen, so muss ich nach der Gleichung 22,336 : 240,58 = 1 : x, 1 *cc* Sauerstoff

= 10,771 Antimon, die betreffende Zahl statt mit 12,91457 mit 10,771 multipliciren.

Ich benutzte zu den in der Tabelle auf Seite 53 zusammengestellten Bestimmungen eine Lösung, welche im Liter 23,012 reinsten Brechweinstein enthielt, welche also einer 1procentigen Antimonoxydlösung entsprach; es sei noch bemerkt, dass das Atomgewicht des Antimons zu 120,29 angenommen wurde und nicht, wie von Meyer und Seubert angegeben, zu 119,6. Im übrigen gelten in Bezug auf die Ausführung alle die für Arsentrioxyd gemachten Angaben.

Auch hier habe ich, wie auch beim Arsentrioxyd, eine auf Seite 56 und 57 abgedruckte Tabelle zur einfacheren Berechnung des Antimonoxyds ausgearbeitet, und ist die Handhabung derselben genau wie bei der vorigen. Es dürfte hiernach kaum eine einfachere quantitative Bestimmung von zum Beispiel Brechweinstein geben, und bemerke ich hier gleich, dass 0,1 Antimonoxyd 0,2315 Brechweinstein entsprechen, der für diesen geltende Coëfficient, mit dem man die verbrauchten Cubikcentimeter Sauerstoff multipliciren müsste, wäre demnach = 0,0297188.

d. Gasvolumetrische Bestimmunng von Arsen- und Antimontrisulfid.

Bei der quantitativen Bestimmnng des Arsens und Antimons als Trisulfid ist bekanntlich das Auswaschen und die völlige Entfernung des eventuell mitgefallenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol sehr beschwerlich und langwierig; um dies zu vermeiden, versuchte ich das Arsentrisulfid auf dieselbe Weise wie die arsenige Säure zu bestimmen. Ich fällte 0,1 *g* Arsentrioxyd in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, sammelte das gefällte Arsentrisulfid auf einem Filter, wusch mit Wasser aus und löste hierauf in heissem kohlensaurem oder ätzendem Alkali auf, um dann das Arsentrisulfid mit überschüssigem rothem Blutlaugensalz zu sulfarsensaurem und arsensaurem Alkali zu oxydiren und wie bei der arsenigen Säure zu bestimmen. Die Versuche scheiterten aber daran, dass auch hier geringe Spuren Schwefel die Resultate beeinträchtigten und ungenau machten, wie dies auch bei der Jodtitrirung der Fall ist. Würde man den Schwefel durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff erst entfernen, so würde dadurch die Absicht, durch Vermeidung des Auswaschens mit Schwefelkohlenstoff die Arsentrisulfid-Bestimmung zu vereinfachen, nicht erreicht und dadurch der praktische Nutzen einer solchen Methode aufgehoben werden. Es wird angegeben, dass beim Behandeln des frisch gefällten Arsentrisulfids

mit basisch salpetersaurem Wismuth dasselbe in Arsentrioxyd übergeführt werde; es stellte sich jedoch bei verschiedenen hierüber gemachten Versuchen heraus, dass ein Theil des Arsentrioxyds hierbei zu Pentoxyd oxydirt wird und gaben daher die gasvolumetrischen Bestimmungen des in Arsentrioxyd übergeführten Arsentrisulfids keine genauen Resultate.

Anders verhält es sich mit dem Antimontrisulfid. Dieses hat den Vorzug, in concentrirter heisser Salzsäure zu Antimonchlorid löslich zu sein, sämmtlicher Schwefelwasserstoff geht beim Erhitzen fort, und etwaiger Schwefel bleibt ungelöst zurück. Ich stellte nun hiermit ausreichende Versuche an, indem ich eine bestimmte Menge einer schwach salzsauren 1procentigen Antimonoxydlösung mit Schwefelwasserstoff behandelte, das ausgefällte Antimontrisulfid auf einem Filter sammelte und in heisser Salzsäure löste. Diese Lösung erhitzte ich bis zum Sieden, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, filtrirte und behandelte das stark alkalisch gemachte Filtrat wie die Antimonoxydlösung, indem ich es mit einer bekannten Menge Ferridcyankalium versetzte und den Ueberschuss von Ferridcyankalium auf gasvolumetrische Weise bestimmte. Aus der zur Oxydation gebrauchten Menge Sauerstoff erhielt ich die angewandte Menge Antimonoxyd.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Bestimmung des Antimontrisulfids

unter Anwendung einer 1procentigen Antimonoxydlösung, die nach dem obigen Verfahren behandelt wurde.

Versuch	Barometerstand *mm*	Temperatur ° C.	Tension	Angewandte Menge Antimonoxydlösung *cc*	Angew. Menge Ferridcyankaliumlösung 15 *cc* = 29,76 *cc*	Gefundene *cc* Sauerstoff	Reducirte *cc* Sauerstoff	Zur Oxydation gebrauchte *cc* Sauerstoff	Entspricht Antimonoxyd *mg*	Angewandte Menge Antimonoxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Antimonoxyd
1	716	16	14	50,0	45,0	13,9	11,96	77,32	499,244	500,0	0,756	99,85
2	„	„	„	„	„	13,7	11,76	77,52	500,354		0,354	100,07
3	„	„	„	30	30,0	15,1	12,99	46,53	300,404	300,0	0,404	100,13
4	„	„	„	„	„	15,2	13,07	46,45	299,849		0,151	99,95
5	„	„	„	20	30,0	33,1	28,47	31,05	200,353	200,0	0,353	100,18
6	„	„	„	„	„	33,2	28,56	30,96	199,796		0,204	99,9
7	„	„	„	10	15,0	16,4	14,31	15,45	99,7	100,0	0,3	99,7
8	„	„	„	„	„	16,3	14,23	15,53	100,2		0,2	100.2
9	„	„	„	5	15	25,2	21,99	7,77	50,078	50,0	0,078	100,15
				„	„	25,3	22,08	7,68	49,636		0,364	99,3

Tabelle zur gasvolumetrischen

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Antimon-
stand zwischen 700—770 *mm* und bei einer

Werthe von

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12° C.
(Zur Reduction der Baro-

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	5,663	5,638	5,612	5,587	5,562	5,536	5,510	5,484
702	5 679	5,654	5,629	5,604	5,578	5,552	5,526	5,500
704	5,695	5,670	5,645	5,620	5,594	5,568	5,542	5,516
706	5,712	5,687	5,661	5,636	5,610	5,584	5,558	5,532
708	7,728	5,703	5,677	5,652	5,626	5,600	5,575	5,548
710	5,744	5,719	5,693	5,668	5,643	5,617	5,591	5,564
712	5,761	5,736	5,710	5,684	5,659	5,633	5,607	5,580
714	5,777	5,752	5,726	5,700	5,675	5,649	5,623	5,596
716	5,794	5,768	5,743	5,716	5,691	5,665	5,639	5,612
718	5,810	5,784	5,759	5,733	5,707	5,681	5,655	5,628
720	5,826	5,801	5,775	5,750	5,723	5,697	5,671	5,644
722	5,843	5,817	5,791	5,766	5,739	5,714	5,687	5,660
724	5,859	5,833	5,808	5,782	5,755	5,730	5,703	5,676
726	5,875	5,849	5,824	5,798	5,772	5,746	5,719	5,692
728	5,892	5,866	5,840	5,814	5,788	5,762	5,735	5,708
730	5,908	5,882	5,857	5,830	5,804	5,778	5,751	5,724
732	5,925	5,899	5,873	5,847	5,820	5,794	5,767	5,740
734	5,941	5,915	5,889	5,863	5,836	5,810	5,783	5,756
736	5,957	5,932	5,905	5,879	5,852	5,826	5,799	5,772
738	5,974	5,948	5,921	5,895	5,869	5,842	5,815	5,788
740	5,990	5,964	5,938	5,912	5,885	5,858	5,831	5,804
742	6,007	5,981	5,954	5,928	5,901	5,874	5,847	5,820
744	6,023	5,997	5,970	5,944	5,917	5,890	5,863	5,836
746	6,039	6,014	5,987	5,960	5,933	5,907	5,879	5,852
748	6,056	6,030	6,003	5,976	5,949	5,923	5,895	5,868
750	6,072	6,046	6,019	5,993	5,965	5,939	5,911	5,884
752	6,089	6,062	6,036	6,009	5,982	5,955	5,927	5,900
754	6,105	6,079	6,052	6,025	5,998	5,971	5,943	5,916
756	6,122	6,095	6,068	6,041	6,014	5,987	5,959	5,932
758	6,138	6,111	6,084	6,057	6,030	6,003	5,976	5,948
760	6,154	6,128	6,101	6,074	6.046	6,019	5,992	5,964
762	6,171	6,144	6,117	6,090	6,062	6,035	6,008	5,980
764	6,187	6,160	6,133	6,106	6,079	6,051	6,024	5,996
766	6,204	6,176	6,149	6,122	6,095	6,067	6,040	6,012
768	6,220	6,193	6,166	6,139	6,111	6,083	6,056	6,028
770	6,236	6,209	6,182	6,155	6,127	6,100	6,072	6,044

Bestimmung von Antimonoxyd.

oxyd in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-
Temperatur zwischen 10—25° C. abgelesen wurde.

$$\frac{b - w.5{,}385}{760.(1 + 0{,}00366\,t}$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug.
meterablesung auf 0° C.)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
5,458	5,431	5,404	5,377	5,351	5,323	5,295	5,266	700
5,474	5,447	5,420	5,393	5,366	5,338	5,310	5,281	702
5,490	5,463	5,436	5,409	5,382	5,353	5,326	5,297	704
5,506	5,479	5,452	5,425	5,397	5,369	5,341	5,313	706
5,522	5,495	5,468	5,441	5,413	5,385	5,357	5,328	708
5,537	5,510	5,483	5,456	5,429	5,401	5,373	5,344	710
5,553	5,526	5,499	5,472	5,444	5,416	5,388	5,360	712
5,569	5,542	5,515	5,488	5,460	5,432	5,404	5,375	714
5,585	5,558	5,531	5,503	5,476	5,448	5,419	5,390	716
5,601	5,574	5,547	5,519	5,491	5,463	5,435	5,406	718
5,617	5,590	5,563	5,535	5,507	5,479	5,451	5,421	720
5,633	5,606	5,578	5,551	5,523	5,495	5,466	5,437	722
5,649	5,622	5,594	5,567	5,539	5,510	5,482	5,453	724
5,665	5,638	5,610	5,583	5,554	5,526	5,497	5,469	726
5,681	5,654	5,626	5,599	5,570	5,541	5,513	5,484	728
5,697	5,669	5,642	5,614	5,586	5,557	5,529	5,500	730
5,713	5,685	5,658	5,630	5,602	5,573	5,544	5,515	732
5,729	5,701	5,673	5,646	5,618	5,589	5,560	5,531	734
5,745	5,717	5,689	5,662	5,633	5,605	5,576	5,546	736
5,761	5,733	5,705	5,677	5,649	5,620	5,591	5,561	738
5,777	5,749	5,721	5,693	5,665	5,636	5,607	5,577	740
5,792	5,765	5,737	5,709	5,680	5,651	5,623	5,592	742
5,808	5,781	5,753	5,724	5,696	5,667	5,638	5,608	744
5,824	5,796	5,769	5,740	5,712	5,683	5,654	5,624	746
5,840	5,812	5,784	5,756	5,727	5,699	5,669	5,640	748
5,856	5,828	5,800	5,772	5,743	5,714	5,685	5,655	750
5,872	5,844	5,816	5,788	5,759	5,730	5,701	5,671	752
5,888	5,860	5,832	5,804	5,774	5,745	5,716	5,686	754
5,904	5,876	5,848	5,819	5,790	5,761	5,732	5,702	756
5,920	5,892	5,864	5,835	5,806	5,777	5,747	5,718	758
5,936	5,907	5,880	5,851	5,822	5,793	5,763	5,733	760
5,952	5,923	5,895	5,867	5,838	5,808	5,779	5,749	762
5,968	5,939	5,911	5,882	5,853	5,824	5,794	5,764	764
5,984	5,955	5,927	5,898	5,869	5,840	5,810	5,780	766
6,000	5,971	5,943	5,914	5,884	5,855	5,825	5,795	768
6,016	5,987	5,959	5,930	5,900	5,871	5,841	5,811	770

Aus den in der Tabelle auf Seite 55 zusammengestellten Versuchen folgt, dass sich das Antimonsulfid eben so genau wie das Oxyd gasvolumetrisch bestimmen lässt, wie dies auch für die Jodmethode bereits bekannt ist. Das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und nachher Alkohol fällt ganz fort; die Berechnung ist ganz wie beim Antimontrioxyd und ist die hierfür angefertigte Tabelle (Seite 56 und 57) auch für Antimontrisulfid zu benutzen.